

Prix Gobley 1901 (4)

Sur la Cocaïne et sa constitution

— par M^r Sommelet —



présenté pour le Prix Gobley 1901

Sur la Cocaïne. sa constitution.

Prus gothley
1901 (4)

La Coca.



Parmi les Euphorbiacées (Euphorbia - Euphorbiacées) qui habitent la région intertropicale, il existe la plus intéressante au point de vue thérapeutique est le Euphorbia Coca (Coca).

Cette plante semble originaire des pays d'air en l'ex-
trême au sud-est, où elle a été introduite du sud. Et la
trouve en grande quantité dans les Andes du Pérou de la
Nouvelle-Grenade et la Bolivie, et la République Argentine du
Pérou. Son principal centre de culture est à La Paz, en Bol-
ivie. Et la culture s'est élevée d'importance dans ces
derniers temps, que le Pérou et la Bolivie exportent annuellement
22 millions et demi de livres de feuilles sèches.

Ceci a - on a essayé de cultiver la Coca dans les Indes
Hollandaises et dans les Indes anglaises. Dans les premières, les
résultats obtenus ont été très bons. Les premières en la terre faite
aux Indes anglaises, remontent à 1870. La plante avait fait
abord été introduite à Ceylan par le jardin botanique de
Pier, mais la culture avait été peu développée à cause de la
forte contamination locale. En 1893, le nouveau expérimenter pour
faire à Ceylan, mais les résultats furent peu satisfaisants, car

La trop grande altitude de cette région, et ses climats sont défavorables
à la culture de caoutchouc. Aussi, en 1901 le gouvernement de Madras
renouvela les essais, dans divers points de ses possessions. Et, comme
résultat, les savants attachés au jardin botanique de l'Inde, ont publié
à ce sujet un rapport très intéressant. Et dit que la coca indienne
croît dans toute l'Inde sans avoir besoin d'être rapproché de son sol naturel, car
la coca de l'Amérique du Sud.

[illegible]

Les premiers techniques j'ai eues s'inscrivent de manière
sur un principe défini: l'architecture. (Ann. 114, p. 121)

Les extraits de l'analyse chimique de ces alcaloïdes cocaïnes ont permis
de trouver plus récemment l'existence d'un autre alcaloïde
dans l'écume de savon obtenue par addition d'un acide gras et soude
d'alkaloidalité.

En 1885, Herck (Bull. Soc. Ch. 10-1174) et Chavaz (Mon. Ch. 1886)
isolaient une substance dénommée hyposcogonine; en 1887 Herck
(Ch. Mag. 32, 407, 658) isolait une anacardine et une anacardine
baptisée, des alcaloïdes butyriques, anacardine et anacardine, isolés isolés en
1887 (Ch. Mag. 32, 416) la anacardine puis en 1891, la
anacardine (Ch. Mag. 33, 419). Enfin en 1890, Kerpelien trouva
deux nouvelles formes de l'alkaloïde, anacardine et anacardine (Bull. Soc. Ch. 22, 67) deux
nouvelles bases: l'anacardine et la anacardine.

Les formules chimiques relatives d'alkaloidalité des extraits
sont:

1. Anacardine	$C^{15}H^{21}N_3O^4$
2. Anacardine	$C^{19}H^{23}N_3O^4$
3. Anacardine	$(C^{19}H^{23}N_3O^4)^2$
4. —	$(C^{19}H^{23}N_3O^4)^2$
5. Anacardine	$C^{16}H^{21}N_3O^4$
6. Anacardine	$C^{15}H^{19}N_3O^2$
7. Anacardine	$C^{18}H^{15}N_3O^2$
8. Anacardine	$C^{13}H^{14}N_3O^2$

En outre de ces principes, les feuilles des diverses variétés
de coca renferment toutes un corps blanc de composition

navants. L'autre principe indifférent, on l'obtient avec de l'eau
distillée.

L'acide H^{H} se compose du même soufre et d'une partie proportionnelle
de B-carotène $\text{C}^{52}\text{H}^{106}\text{O}$, en lamelles blanches fusant à 30°
le palmityl-B-anurine $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}_2$ dissoute dans l'alcool éthéré
et le benzène. L'est une substance cristalline $(\gamma = +52,9^\circ)$ cristallise
benzénique à 15° qu'on sépare en acide palmitique et
B-anurine $\text{C}^{50}\text{H}^{100}\text{O}$ alcool cristallise fusant à 110° et dégage
pure $(\gamma = +96,2^\circ)$

L'acide H^{H} se compose de deux fois soufre et un peu d'acide se
carotène.

Entre les principes précédents, le se compose de la même
que l'ester de l'acide myristique et de l'acide caroténique (Mann
Ann. CH, 1). On y trouve encore un carotène (Rohmann) et de
la carotène $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^{10}$, 2480 composé rappelant le carotène.

Néanmoins (Ann. CH, 110) a été CH se compose de carotène, une ma-
tière colorante qui semble identique à la carotène.

La Cocaïne

La coxaie, l'aloë s'acré plus important la feuille de coxa
est reconnue en 1860 par Nicolson (Ann. 114, 213), et la pap. nilexante
C144² Sp. note comme journal le bionifizi par Viter (Ann. 133, 31)
Extrait de la coxaie. Le rendement des feuilles de coxa en coxaie est
très variable; elles s'appauvrissent en aloë de temps en temps si elle
n'est en balle bernide. En même temps que la coxaie diminue la pa-
partie des aloëides en coxaie diminue. L'aloë de coxa, si elle
se trouve impaire, fournit de 2.5 à 3 g. pour 1000 de coxaie,
et la moitié seulement pour coxaie.

La cocaine est le produit immédiat sans impureté du coca. La
racine s'en retire sans plus tarder que si l'on coupe du bois et s'en retire dans
un coq. 0,366 p. 100 (Journ. Pharm. Sécherie, VIII, 119).

On peut extraire la coccine de l'encre du commerce par plusieurs procédés.

Acide Picram. Les parties carbonées sont mises à digérer dans l'eau & l'acide sulfurique. Après quelques heures de contact, on exprime la liqueur résineuse et on la traite avec l'alcool et l'éther. On ajoute de l'eau et on distille. Le résidu est traité par l'acide sulfurique et on tire l'huile par distillation. Le résidu est traité par l'acide sulfurique et on tire l'huile par distillation. Le résidu est traité par l'acide sulfurique et on tire l'huile par distillation.

Les effluents de l'usine pour entrer la machine se disposent en 2
gros bacs à l'air au-dessous de la machine sur 2 puits par
circulation respectifs dans l'ouvrage (Ann. 24273)

L. Bourde (L'Im). Experte du cas & des traités

par de l'eau à la température de 50°-60°; la solution est additionnée
d'acide chlorhydrique de plomb. Il précipite l'excès de plomb dans la forme
de sulfate par le sulfate de sodium et la liqueur filtrée & nouvelle-
ment additionnée de carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline
extraît la cocaine mise en liberté par agitation; j'ajoute de la ride
aqueuse avec l'éther. Les liqueurs éthérées sont évaporées
abondamment la base est pure - impure. Pour la purifier, on la purifie
en oxalhydrate, on lave et la solution de sel est traitée, la précipité
la base de la solution au moyen du carbonate de sodium; on la recueille
et la purifie cristalliser sans l'alcool. Ann. 183, 3 (1)

3. Grande Signa - A. Signa (Nov. 1844)

Deleuze, III, 168) mionik *Changement des niveaux ? une légende.*

longue et forte. Les pour l'oppression de la poitrine.

On fait passer la feuille de caca, pendant 24 heures sous une clo-
che de combustion de cadmium, on la fait ensuite sécher puis on la sépare
partiellement avec l'eau les deux brans se dissolvent. & l'hydrocarbon
depuis la cacaïne mise en liberté. Le liquide obtenu est abandonné
au repos puis après évaporation, agité avec de l'eau acidulée par
l'acide chlorhydrique. La cacaïne passe à l'état de chlorhydrate qui se
dissout dans la liqueur aqueuse. Le sel de cacaïne est à peu près

par la résine d'abalais détrempée en le précipitant par l'acétate de sodium.

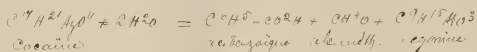
Purification de la cocaïne. La résine qui se précipite de la cocaïne détrempée les alcalins qui l'accompagnent comme les alcalis les élimine

1. Procédé Williams. (Chem. Drug. 1887, 291) La transformation de la cocaïne en chlorhydrate que l'on dissout dans l'alcool absolu, on ajoute alors de la solution alcoolique, 5 fois le volume d'éther absolu. Le chlorhydrate de cocaïne se dépose - le liquide surmontant reste laiteux, si l'alcalin est impur. Le chlorhydrate se recueille, lavé à l'éther séché pour avoir la cocaïne, on précipite la solution alcoolique par la soude et on fait cristalliser l'alcool dans l'alcool.

2. On additionne l'alcalin d'acide purifié de l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité. On chauffe et on ajoute du bromure de potassium jusqu'à saturation - l'acide, s'il se peut, un bromure d'acide de cocaïne et de potassium - le magma cristallin est lavé, lavé avec une solution saturée froide de bromure de potassium. Le chlorhydrate passe incolore, on évite le lavage. On verse abondamment l'eau bouillante dans l'émulsion; le liquide blanc est additionné de soude et épuisé à l'éther. Celui-ci évaporé laisse la cocaïne blanche cristalline et incolore (Graham et Palmer)

Propriétés physiques de la cocaïne. La cocaïne cristallise dans l'alcool en petites masses blanches et qu'on ne peut pas, l'ammoniaque est la soude la précipitant des solutions aqueuses de sels, mais une addition d'eau la redissout et cette nouvelle solution abandonne

Dans ces circonstances l'équilibre est déplacé. Si l'on chauffe la cocaïne en tubulure avec excès d'eau à 100° au v. v. pression, mais avec un excès de 2 à 3 fois couverts l'hydrate de base on obtient l'acide minéral. Le rendement en sels simples est atteint la benzoylécgonine. Si l'on chauffe au v. v. de 2 H₂O on obtient le dérivé de l'acide méthylé de l'acide benzoïque et une base C¹⁷H¹⁵N³O³ l'ecgonine.



(Lévesque Ann. 193, 81; Colman et Jones, C.R. 100, 113)

La cocaïne subit encore une décomposition analogue quand on la chauffe en tubulure avec un excès de 4 à 5 dans l'ac. benzoïque. On obtient dans ce cas l'ecgonine méthyliée dans la proportion de 1/2. On obtient aussi une base par perte de 2 H₂O, l'anthusécgonine.

La cocaïne ou bien d'autres sels de l'ecgonine ou tout acide est obtenue par l'alcool méthylique on tout qu'on obtient l'acide benzoïque.

Ecgonine	C ¹⁷ H ¹⁵ N ³ O ³
Benzoylécgonine	C ¹⁹ H ¹⁷ N ³ O ³ (C ¹⁷ H ¹⁵)
Cocaïne	C ¹⁹ H ¹⁷ N ³ O ⁵ (C ¹⁷ H ¹⁵) (C ¹⁷ H ¹⁵)

Dérivés immédiats de la Cocaïne.

Par la réaction basique la cocaïne peut donner soit les sels des acides, sels des sels d'ammonium quaternaires ou les sels d'acides.

A) Sels de Cocaïne -

a) Chlorhydrate de Cocaïne - C¹⁷H¹⁵N³O³, HCl + C¹⁷H¹⁵N³O³

Préparation. On dissout la cocaïne dans l'eau ou dans l'alcool faible et on ajoute la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire.

pour la température ou l'acidité de l'air, on se trouve à une température inférieure à 1000. L'air n'est pas saturé d'acide carbonique qui s'absorbe plus au moins la même pendant la combustion, sur la même saison. L'air se combine à une température inférieure à 1000 et est saturé d'acide carbonique par les produits.

Robinetto phylogènes. Le chlorhydrate de racine nictalide dans l'alcool faite en primes caoutchoukyon dans l'eau il donne la digitale incolore relevant 2 (420) : c'est un bon médicament.

[illegible]

Press. un. sel. l'organe: en l'absence d'un tel alourdissement
l'axe rotatoire est donné par la pinnule:

$$[\alpha_x] = -[52.18 + 2.1588 q]^7$$

dans laquelle q^{ue} soit le nombre de continents sup^{érieurs} & d'habitans du jour
 (100 p. ex. la Solitig^{ne} (Mém. de l'Ac. P. N. 179, 321). — M. L'abbé de la Rivière, Journ.
 de l'Ac. de la Seine III, 61) a beaucoup plus d'habitans rotatoires sur le
 Solitig^{ne} a grande chaleur que les supérieurs & celles qui le possèdent, mais il
 est d'habitans dans l'intérieur le même autour d'un grand puits d'eau & la
 température de l'habitig^{ne} est sous influence des 60 p. d'habitans rotatoires.

Propriétés chimiques. La base est précipitée par les alcalis.

c. oxyhydrate sans presque aucune double avec certains chlorures métalliques.

Il s'unit au chlorure mercurique pour donner $C^{17}H^{22}HgO^4$, HCl , $HgCl_2$

peu soluble dans l'eau et fusant à 250°

L'acide ou chlorhydrate $(C^{17}H^{21}NO^4, HCl)^2$ + 2H₂O se présente sous forme de précipité blanc jaunâtre et un sel amorphe $(C^{17}H^{21}NO^4, HCl + 2H_2O)$ précipité jaune d'or facilement dissout.

Le perchlorure de cobalt $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ dans une solution de chlorure d'acide de cocaïne une poudre blanche peu soluble dans l'eau; pers. organique acide de cocaïne (Pöschl, Chem. 28, 347) La formule est: $(C^{17}H^{21}NO^4)^2 \cdot FeCl_4$

La formule du chlorhydrate de cocaïne est facile à reconnaître par l'essai de la poudrette de fusibilité qui fournit une substance. Elle est difficilement combustible sans résidu et brune avec l'eau. Les acides chlorhydrique, azotique et même sulfurique concentrés insolubles, insolubles (Pöschl) 36)

b) Chlorhydrate de Cocaïne $C^{17}H^{21}NO^4, HCl + 2H_2O$

L'acide cristallin de chlorhydrate en petites cristaux blancs (Gard. Journ.

Ph. Ch. 1877. 197)

c) Chlorure de Cocaïne

L'azotate s'obtient en précipitant une solution de chlorhydrate par l'azotate d'argent (Gard. Journ. Ph. Ch. 1877. 197).

Le sulfate est cristallisable

La cocaïne se combine avec l'acide sulfurique. Le sel obtenu est soluble dans l'eau.

Quatre amphotères de cocaïne à bases acides organiques sont connus: l'acétate, le citrate, le benzoate, l'acide oxalique forme un oxalate $C^{17}H^{21}NO^4, C_2O_4H_2$ obtenue en mélange deux solutions

dans l'éther. Pour le cocaïne, on peut se servir de l'éther ou de l'acétone.

B. Combinaisons de la cocaïne avec les éthers halogénés.

a) Isodiméthylate de cocaïne. $C^{17}H^{21}O_2$, CH_3 . L'acide diméthyle CH_3 ne unit pas de cocaïne; à 150°, il est en équilibre avec l'acide isodiméthyle. Linton (Ber. D. Ch. 20 5041) a obtenu l'isodiméthylate en chauffant les deux corps, en tubes scellés à 100° sans aucun dissolvant.

Le corp. obtenu cristallise dans l'acétone en aiguille brillante fusant à 66°; peu soluble dans l'éther absolu.

Lorsqu'il a été longtemps chauffé avec de l'eau, il se décompose en acide benzoinique et isodiméthylate de l'éther méthylique de l'anhydride oxymure.

À 140°, l'acide oxymure saturé de HCl se transforme en isodiméthylate d'anhydride oxymure.

b) Triisodiméthylate de cocaïne $C^{17}H^{21}O_3$, CH_3 en l'absence de l'acide isodiméthyle ou en l'absence de l'acide isodiméthyle en l'absence de l'acide isodiméthyle.

Réactions qualitatives de la Cocaïne et de ses sels.

Les solutions aqueuses de cocaïne ou de ses sels donnent avec l'acide phosphotungstique une précipité d'un blanc rouge, insoluble dans l'eau. Le bismuth et l'acide phosphotungstique sont aussi très sensibles.

L'acide fénique ne précipite immédiatement que les solutions concentrées; il faut quelques minutes pour avoir un précipité dans une solution au $\frac{1}{1000}$.

Les sels caustiques sont d'ailleurs précipités par l'acide de
hydrofluor. Je dilue dans l'eau cristalline. La solution aqueuse se
obtient. L'acétate amorphe qui devient peu à peu cristallin. Et carbo-
nate et les bicarbonate alcalins agissent sur une loi établie dans ce dernier
cas.

Le chloroplatinate se précipite dans une solution aqueuse. Le précipité
de chloro-aurate est immédiat dans une solution aqueuse.

Geithner (Journ. Pharm. 1846, 2^e série II, 140) indique pour l'acétate
l'acétate suivant : on mélange 1^{re} 3 gouttes de la solution de urée avec
2^{de} 3cc d'eau de chaux et on ajoute 1^{re} 3 gouttes d'une solution de 2^{de} 3^{de} de
chlorure de platine ; il se fait un précipité rouge que l'eau décompose
lentement. Le précipité est insoluble dans l'alcool et l'éther mais soluble
dans une solution d'hydrogénite de sodium.

Léonard Schärge (Journ. Pharm. 1846, 2^e série II, 141) recherche la
cocaine en se basant sur le fait qu'elle se volatilise par distilla-
tion prolongée avec l'eau. Il évapore alors la solution d'acide benzoïque.
La solution aqueuse de cocaine est additionnée d'une goutte de perle.
une de fer ; bien chauffé, la coloration jaune passe au rouge.

On peut encore évaporer d'ice la solution de cocaine en présence
de 10³ d'acide azotique de II = 16. Après refroidissement, on ajoute
au résidu une goutte de potasse ou solution révolutive ; l'ice se produit
sans s'écarter, mais la réaction est intense, la solution se
température du baign-marie l'acétate se produit mieux en présence
d'acétate amylique. — L'acétate donne cette réaction directement.

par l'acide du permanganate ou du chlorure d'or, se produit le
l'hydralalide; l'origène cegonine.

3^e La cegonine n'est pas le seul alcaloïde de feuille de coca susceptible
de former l'acide par l'hydralalide. La cinnamylcegonine des A et
B huallides, sans être susceptible d'une l'hydralalide analogique, mais la nature
de l'acide aromatique qu'elle libère, et même ceux qui la cegonine est l'
est méthylène, est variable: acide cinnamique et deux acides huanichiques,
les acides hexylliques.

Enfin, il y a eu aussi des produits de la transformation des alca-
loïdes bruts d'autres acides: isocinnamiques, allucinamiques, homocinnamiques,
isohomocinnamiques qui font supposer l'existence dans la feuille de coca
d'autres alcaloïdes, n'y en a-t-il pas encore d'autres de constitution différente celle de
la cecocaine.

Four extraient l'acide cegonine par deux procédés: ou mélange de
l'acide anhydride provenant de l'extractif de la coca avec l'acide chlorhydrique
soluble d'une certaine dose l'acide chlorhydrique. Après refroidissement
on sépare par filtration les acides aromatiques qui se déposent sous forme
d'un mélange huileux. La solution chlorhydrique est ensuite évaporée
au B.M. Le chlorhydrate de cegonine est soumis ensuite à deux ou trois
recristallisations, après quoi il est parfaitement pur.

Leuquière (Bor. d. Ch. 28. Rapports. 83) a donné pour l'extractif
des alcaloïdes de coca un procédé basé sur le principe suivant: Les alcaloïdes
des divisions de l'acide cegonine forment avec une solution de chlorure de
zinc un précipité formé d'un sel double $(C_7H_5O_2)_2 Zn + 2(H, C_7H_5O_2)$ (sel de

Plume (ce bétel), plus soluble dans l'eau, plus dans le acide sulfurique,
 mais insoluble dans une solution d'acide. de l'acide pyruvique de jure dans
 l'eau. In le baraban avec facilement formation cristalline soluble dans
 l'eau et dans l'alcool

Eschalis cantigros. et lues carbonata *Strombolis* *jaculans* *et*
sulfuricatus, en moulant en liberte la rose d'indipendant, region d'elal
d'indipendant carbonato

Le purg d'abord ne combinant avec le jais, puis le sulfate de soude, se jais
une solution de sulfocyanate de lime se par un mélange de sulfocyanate
de sulfocyanate de potassium. Il peut encore servir d'extractif par une
solution de sulfate de lime puis précipité par le sulfocyanate de potassium
ou inversement. Le double précipité est combiné par filtration, lavé
avec une solution de sulfocyanate de lime; se traite ensuite par une so-
lution de carbonate de sodium qui rend les sels solubles en liberté. On mélange
deux fois d'extractif de l'ecgonine.

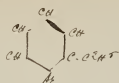
Propriétés physiques. L'alcool absolu abandonné s'évapore sans forme de tris-

He est not soluble dans l'eau, mais dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther.

A. ceylonica est *terrestris*.

Propriétés chimiques. Pégomine, ainsi qu'elle jure de réactions des bases tout à fait réagit avec les acides, elle s'oxide pour donner de précipités et se décompose par tréhalose; ces états sont capables de fournir avec les alcalis une autre série d'effets.

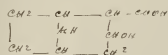
l'α-ethylpyridine.



qui a été identifiée par son chlorhydrate avec celle que Vedenberg avait obtenue à partir de la tropine.

Action des oxydants. Une solution de permanganate de potassium 5%, à la fois acide et chaude transforme l'ecgonine en un acide $C_{14}H_{17}O_3$ appelé par Lintner (Ber. D. Ch. 21, 2033) acide acétylpyridique ou acétylpyridique. La formation résulte du départ par oxydation du CH_3 de α-pyrid, qui est remplacé par un H. C'est donc un composé à fonction kénolone. L'acide auquel il faut réserver le nom de nos-1-ecgonine (Lintner, Ann. 216, 340) le préfixe nos - devant marquer ce qu'il a transformé.

nos-1-ecgonine



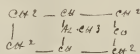
(10)

En solution sulfurique, le permanganate se décolore, mais au lieu de donner l'acide, il provoque la destruction du -COOH acide, et l'acide se transforme en la fonction alcoolique combinée avec l'acide, c'est-à-dire l'acide. On obtient ainsi une substance la hopinone.

(Willstätter, Ber. D. Ch. 33, 1167)

(11)

hopinone



L'acide chlorhydrique, agissant sur l'ecgonine comme les réactifs variés avec les conditions de la réaction. La solution étendue et à froid, donne un peu de hopinone ; à +60° en solution sulfurique, les rendements sont meilleurs en hopinone. (Willstätter et Müller, Ber. D. Ch. 31, 2655)

(12)

(13)

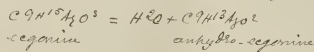
(14)

(15)

En solution de l'ecgonine et d'acide sulfurique, on obtient l'acide

Le fupérieur et de bihydrogène de jodamine, Richardson (Ber. D. Ch. 23, 997)
 a obtenu deux nouveaux acides: un acide manobasique, l'acide cegonique
 $C^8H^{11}O^3$, l'autre bibasique $C^8H^{13}O^4$, l'autre à l'acide propinique,
 obtenu par Koning (Ann. 216, 324) en oxydant la propine dans les mêmes
 conditions.

Actifs des déshydratants. Chauffé à 180° en tubecelle, avec du pentachlorure de
 phosphore et du chloroforme, le déshydratant d'egonine perd 18.20 et donne
 l'anhydrocegonine (Merk. Ber. D. Ch. 11, 3003)



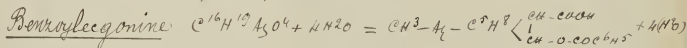
L'anhydrocegonine présente avec la cegonine le même rapport qu'à la
 propidine et la propine.

Actifs des alcalis. Par la chauffe au A-M avec une solution concentrée de potasse
 l'egonine gazeuse subit une décomposition et devient oxypropine
 (Eubon, et Dequarck. Ber. D. Ch. 23, 168)

Corps dérivant de l'egonine par sa fonction alcoolique,
 ou par sa fonction acide, ou par ces deux fonctions à la fois.

I. Éthers -

1. Sérivés acides. M¹ suit du type $C^8H^{13}A_2(CO^2H)(O.CO R)$ et dérive de
 l'egonine par remplacement de l'H de l'(OH) alcoolique par un
 résidu acide; l'egonine y conserve libre la fonction acide.



La benzoylcegonine existe dans le jus de la menthe poivrée (Merk. Ber. D. Ch. 12, 131)
 (Kraup. Ann. f. Ch. 6, 116).

Elle se forme quand on chauffe pendant 10 heures le coccine avec de l'eau

(Liebm. Ber. D. Ch. 21, 48)

Après la benzoylcegonine en ajoutant peu à peu solution aqueuse de
chaude d'cegonine. On obtient l'acide benzoylcegonique en chauffant un peu.
Après refroidissement, on filtre et sécher. La benzoylcegonine reste insoluble.

(Liebmann et Giesel. Ber. D. Ch. 21, 5178)

La benzoylcegonine forme des cristaux brillants (Tsch. Ber. D. Ch.
21, 5179). Hydraté, elle fond à $56^{\circ} 15'$ d'après Liebmann et Giesel,
à 92° , d'après Kott (Ann. 271, 182); à 12° , elle devient solide et se fait
plus p. à 15° (Liebmann et Giesel).

Elle se difficilement soluble dans l'éther, plus facilement dans
l'alcool et dans l'acétone, plus facilement dans les solvants organiques
ou acides. Elle est insoluble dans l'eau.

Chauffée en tube scellé à 100° , avec HCl concentré, la benzoylcegonine
se décompose en acide benzoïque et cegonine.

Le permanganate alcalin la transforme en acide benzoylcegonique
ou acide oxybenzoylcegonique. $C^{10}H^{17}O^3 = \frac{1}{2} C^{10}H^{16} \begin{matrix} 24-20.75 \\ 24-20.645 \end{matrix}$

Le chlorhydrate de benzoylcegonine donne un chlorure cristallin à 144° , avec
un goût amer peu soluble dans l'eau.

Cimantylcegonine. $C^{18}H^{21}O^4 = C^{18}H_{19} - C^2H^2 \begin{matrix} 24-20.75 \\ 24-20.645 \end{matrix}$

Elle a été obtenue par Liebmann en faisant réagir l'acétate de cimantyle
sur la cegonine en présence de l'eau au B.M. (Ber. D. Ch. 21, 537) en,

Elle cristallise dans un mélange d'éther et d'alcool en aiguilles brillantes
à l'acétate, fondant à 96° en se décomposant. Elle est peu soluble dans l'alcool,
insoluble dans l'éther.

Le persulfate d'ammonium de l'alcali benzique

Le chlorhydrate de l'acide anisique et un chlorhydrate

l'Anisylegonine. On chauffe au B.M. pendant 2 heures 2 p. d'éggonine avec
p. d'anhydride d'isatropique et 1 p. de benzène. La masse cristalline obtenue
est épuisée au benzène, l'eau bouillante puis l'éther en solution de l'acide d'
isatropique forme par l'alcool bouillant

Staples 202

Anisylegonine. $C^{12}H^{21}N_2O^5 = C^{14}H^7 C^8H^8 \begin{cases} 24-20^4 \\ 24-20^2-26H^4-20^2 \end{cases}$

On chauffe l'éggonine avec l'anhydride anisique en présence de l'eau

Staples des aiguilles pendant 2 p.

2. Dérivés alcools. Ces éthers d'acide anisique sont du type
 $C^{12}H^{13}(OH)(CO^2R)$

Le plus important est le corps pour lequel $R = C^{14}$

Ether méthylique de l'éggonine On obtient par chlorhydrate en solution de

l'acide anisique méthylique d'éggonine. La liqueur est évaporée et chauffée
à reflux. Puis on traite par le sulfate, on agit avec l'éther qui entraîne l'éggo-
nine méthylée. Dans cette solution étherée, on fait passer l'acide gazeux qui
transforme le sulfate en chlorhydrate. On fait ensuite recristalliser l'acide
dans l'alcool bouillant (Staples, et al. Ber. D. Ch. 2, 3336)

Il fond à 212°. Sa formule est $C^{12}H^{13}N_2O^3HCl + H_2O$.

3. Dérivés acides de l'éggonine éthérifiés. On a pour type: $CO^2H C^{13}H^9(CO^2R)(CO^2R)$

A) Dérivés de l'ether méthylique de l'éggonine. Ces qui sont mis en commun
réduisent au éthérification de la fonction alcoolique de la méthylegonine
par les acides aromatiques. De la série grasses un seul acide: l'acide

peut-être quantités d'eau qu'on ne dissout que l'acémine. L'acémine se
surabaisse de 300%. Le benzoylacémine est euclidé dans l'acémine
comme d'habitude par l'acémine et l'acémine de méthyle et la la solution
caractère en solution méthylène au par d'acémine d'un aspect d'acémine
comme les acides sulfuriques ou chlorhydrique en présence d'acémine méthylène.

Leichars (Ber. D. Ch. 21, 47, 333) a donné un procédé différent de
l'acémine pour l'acémine dans la solution. L'acémine d'acémine d'acémine
en faisant passer dans la solution méthylène de cette dernière solution
dans le HCl jusqu'à la saturation. L'opération se fait à la température
de 20° et dure de 2 à 3 heures. La liqueur est refroidie, puis additionnée
d'un grand excès d'éther. Le chlorhydrate d'acémine est éliminé et se
lève dans le chlorhydrate et l'éther méthylène de l'acémine (H. P. 1)
et précipite. Ce dernier est euclidé dans l'acémine et se lève
par benzoylation. Les cristaux sont lavés avec de l'éther et se lève
chlorure de benzoyl et se chauffe au B. M. jusqu'à évaporation de l'éther
de HCl. Le produit liquide obtenu est alors versé dans l'eau. L'acémine
benzoylée forme dans la réaction de précipitation; et se lève par filtration.
La liqueur filtrée est évaporée ^{au bain} de baine caractéristique; la cocaine
se précipite.

Le chlorhydrate de cocaine est d'une grande importance au point
de vue industriel. Le chlorhydrate qui se trouve dans la cocaine dans
la feuille de coca est en effet presque inutilisable, ^{et} de propriétés
physiques et chimiques peu différentes des sels, et pour un difficile
s'isolent d'abord de pureté. Les procédés actuels, s'il en peut être,

que sur l'autre avantage. Il donne l'abondance de la matière
et permet de plus l'activation de la presque totalité des alcaloïdes
accessibles à l'analyse. Ceux-ci sont tous évaporés, dans leur déshydratation par
hydrolyse de l'acétone qu'ils sont faciles de recueillir pour la transformation
en acétate. L'hydrolyse de cette acétone, avec un peu d'acide sulfurique, ne change pas
les propriétés régénératrices des différents alcaloïdes, et les rend même plus
car les propriétés sont très différentes de celles des matières auxquelles ils se
sont mélangés. La propriété de ces acétates est de former par la précipitation
avec un acide supérieur d'alkali, et de se transformer en un autre.

Le fait est que l'abondance des alcaloïdes est la même, et que
c'est l'acétone qui se produit. Les alcaloïdes du caséin sont chauffés au
B. Marie de l'alkali méthylique et des acides sulfuriques concentrés. Les
propriétés régénératrices des différents alcaloïdes se trouvent l'hydrolyse de
l'acétone, à mesure que celle-ci se met en liberté. La distillation sous
l'alkali, et l'alkali régénératrices de la distillation est faite dans une grande
quantité d'eau. Les acides aromatiques et précipitent, en même temps
à l'alkali méthylique. On les sépare et les liquides sont évaporés à
leur tour. On les évapore avec l'alkali. Le liquide, avec un peu
en outre additionnel de carbonate de potassium. L'acétone méthylique
précipite sous forme d'huile. On la transforme en chloroforme avec
et se purifie par évaporation dans l'alkali.

Ether méthylique de l'ortho-chlorobenzoyl-acétone. $C^{14}H^{20}O^{10}H_2O^4 = C^{14}H^{14}H_2O^3CO-C^{14}H^{14}$
C'est la forme quand on chauffe à 100° pendant 3 heures, l'ortho-chlorobenzoyl
l'acétone méthylique avec 2 p. de chlorure d'ortho-chlorobenzoyl.

Le cristallin en petites aiguilles jaunes d'or.

Ether méthylique de la méthylbenzoylhogénine au ^{amino} Méta-méthosocaine.

$C^{14}H^{20}N^{2}O^6 = C^{10}H^{16}NO^3 - CO - C^6H^4 - NO^2$. Ce produit peut servir pour l'étude d'un mélange de acide sulfurique et azotique sur la cocaine.

Elle fond à 76°.

Ether méthylique de la méthyl-amino-benzoylhogénine au ^{amino} Méta-méthosocaine.

$C^{14}H^{22}N^{2}O^4 = C^{10}H^{16}NO^3 - CO - C^6H^4 - NH^2$. On l'obtient par réduction de la méthylbenzoylhogénine par l'étain, et l'acide salicylique.

La méthylamino-cocaine traitée par une solution d'acide chlorhydrique et barbitate d'éthyle, donne la méthyl-cocaine - méthane



Méthyl-cocaine - $C^{14}H^{21}NO^5 = C^{10}H^{16}NO^3 - CO - C^6H^4 - OH$. Elle est obtenue

par l'action de l'acide chlorhydrique sur la méthyl-amino-cocaine.

Cinnamylcocaine. C'est plus communément l'ether méthylique de la

cinnamylhogénine : $C^{14}H^{23}NO^4 = C^6H^{11}N^{2} - \begin{matrix} CH_2 - CH = CH - CO - C^6H^4 \\ | \\ HCO^2CO^2 \end{matrix}$

La cinnamylcocaine existe dans les feuilles de tabac. On a isolé de la coca, mais surtout dans le tabac, elle est obtenue par la méthode des alcalis de ces derniers (Liebmann, Ber. D. Ch. 12, 2661).

Liebmann en a fait la description partielle en faisant passer un courant de HCl gazeux dans une solution méthylique de cinnamylcocaine (Ber. D. Ch. 11, 3374).

Après la faire aciduliser dans le benzène et dans l'alcool, elle forme des prismes blancs à 124°. Elle est lévogyre, en solution chlorhydrique $\alpha_D = - 69.7$ à 15°.

Alloinnamyloceïne. $C^{19}H^{23}HO^4$. En présence d'eau l'alloinnamyloceïne, en chauffant pendant 2 heures à 100° perd l'hydrogène ^{al}ceinnamique avec une solubilité accrue d'égérie. L'alloinnamyloceïne est décomposée dans l'alcool méthylique, puis en solution d'acide chlorhydrique de -

Isatropylceïnes. Il y a trois isomères marqués par les lettres α , β et γ . Les isomères α et β correspondent à deux alcaloïdes naturels du paille de coco de Braxillo: l' α - et le β -braxilline.

La γ -isatropylceïne ou α -braxilline, de formule $C^{19}H^{23}HO^4 + \frac{1}{2}H_2O$, n'est isolée qu'en 1884 par Hesse d'un échantillon de Coca de la province de Huastla (Mex). Elle s'appelle l'alcaloïde cocamine, en lui attribuant la formule $C^{19}H^{23}HO^4$. L'année suivante, Klotzmann et Oray, qui ont travaillé sur un mélange de deux alcaloïdes isomériques: l' α et le β -braxilline.

(Ber. D. Ch. 21, 2342)

Le α -braxilline s'est reproduite synthétiquement en combinant la stérol méthylique de la γ -isatropylceïne et l'acide d'un alcool de gaz chlorhydrique de -

La β -braxilline ou β -isatropylceïne $C^{19}H^{23}HO^4 + \frac{1}{2}H_2O$, existe aussi dans le coca. Klotzmann et Oray (Ber. D. Ch. 22, 681) l'ont reproduite en méthyliant le β -isatropylceïne

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle est de couleur -

Elle est lévogyre et en solution aqueuse d'acide, d'atropine de 28° [α_D] = -29.3 .

Les chlorhydrate forme facilement un chlorhydrate avec l'alcaloïde

Amidylcocaine. $C^{18}H^{23}NO^5 = C^8H^6O^2.C^9H^{13}H_2O^3.C_4H_3$. Elle se prépare par
éthérification par le gaz chlorhydrique de l'amidylcocaine en solution
méthylique. (Liebmann. Ber. D. Ch. 22, 138)

II) Dérivés de l'éther éthylique de l'ecgonine - Le plus important est la
cocacéthylène, à cause de ses analogies de propriétés avec la cocaine vraie.
Cocacéthylène. C'est l'analogue immédiat des supérieurs de la cocaine.
On l'obtient par d'abord par un procédé analogue à celui décrit par
Koch pour la synthèse partielle de la cocaine. On chauffe pendant 8 heures
en tube scellé à 1000 un mélange de benzylcocaine, d'alcocéthylène
et d'essence d'éthyle (Ber. D. Ch. 18, 2956)

Enfin, l'obtient plus simplement en éthérifiant au gaz
chlorhydrique la benzylcocaine en solution éthylique (R.D.Ch.
21, 49).

La cocacéthylène cristallise en prismes fondant à 108°-102°.

En chlorhydrate se combine aux chlorures de l'atome d'or et manganèse.

Ces homologues supérieurs s'obtiennent facilement par le procédé
de Liebm.

II. Dérivés ne correspondant
qu'à la fonction acide de l'ecgonine -

La fonction acide, l'ecgonine donne une amide et un nitrate comme

l'Ecgoninamide. $C^9H^{16}NO^2 = C_4H_3.N^2.C^5H^{10}.CO_2H^3$. Liebm. l'a obtenu en

chauffant en tube scellé à 1000 pendant 8 heures l'éther méthylique
de la l. ecgonine avec une solution alcoolique d'ammoniaque
(Ber. D. Ch. 26, 963)

Elle cristallise dans l'alcool absolu en tablettes au feu grégeois brillantes,
rhombiques. Elle fond à 195°, et se sublime.

Elle est soluble dans l'éther, mais non dans l'acétone, ni le benzène
l'aiter par le chlorure de benzyle elle donne le nitrate
correspondant à la benzylecgonine

Cette amide par son azote basique peut donner un chlorhydrate
 $C^9H^{16}N^2O^2$, HCl, un chlorhydrate et un chlorhydrate -

Nitrate - $C^9H^{14}N^2O^2 = CH_3 \cdot C^8H^{10}O - CH_3$. Et obtenue ce nitrate en chauffant

l'amide précédente avec le chlorure de benzyle le tout pendant 2 heures à
100°.

Elle cristallise en aiguilles brillantes fondant à 150°

Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le
benzène.

Elle se combine à l'acide chlorhydrique: le chlorhydrate en cristallise.

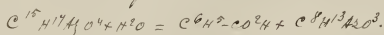
Dérivés de l'Egonine obtenus à l'aide des agents oxydants.

Quand le caractère de l'agent oxydant employé est différent, on ob-
tient des produits, on peut obtenir soit la nor-L-égonine, soit la
thopinine, soit l'acide thopinique, soit l'acide égonique.

Nor-L-égonine $C^9H^{13}NO^3 = \begin{array}{c} CH_2 - CH - CH - COOH \\ | \quad | \quad | \\ CH_2 \quad CH \quad CH_2 \end{array}$ La nor-L-égonine au stade
cocarboxylique est la base tertiaire correspondante à l'égonine elle
est en eau, acide et alcool. Elle se tire de l'égonine par simple remplacement
du CH_2 de l'azote par un H.

On peut l'obtenir de deux façons différentes:

La benzoyl-begonine soumise à l'oxydation par le permanganate
en liqueur alcaline étendue, perd son carbone à l'état de CO_2 et se transforme
en acide acetyl-benzoyl-oxyacétique $\text{C}^{15}\text{H}^{17}\text{O}^4$. Ce dernier chauffé à
100° subit une réaction avec une solution concentrée de gaz chlorhydrique
se dissolvant en une sol. l. acronique et acide-benzoylique



(Gibson. Ber. D. Ch. 21, 2031)

2° La peut encore s'adresser directement à l'acronine qui par
oxydation manganique donne immédiatement la sol. l. acronine
à l'état de sol. l. avec une solution aqueuse de permanganate à 5%, dans la
solution se forme un chlorhydrate d'acronine dans 1/2 litre d'eau, se transformant
un peu de temps. Pour isoler la nouvelle base, se transforme en
chlorhydrate en chloro-acronate. puis on précipite l'os à l'état de chlorure
par l'hydrogène sulfuré - le chlorhydrate restant est évaporé, le résidu
est l'oside d'argent qui met la base en liberté

Les cristaux de la sol. l. acronine fondent à 253°

Le chlorhydrate $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^3 \cdot \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$ donne un chloro-acronate
($\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^3$)HCl, HCl et $2\text{H}_2\text{O}$.

Le dérivé-benzoylé $\text{C}^{15}\text{H}^{17}\text{O}^4 = \text{H}_2\text{C}^6\text{H}_9$ $\frac{\text{O}^4 - 2000}{20.0000000}$ n'est
autre que l'acide acetyl-benzoyl-oxyacétique en unissant la sol.
benzoyl-begonine qui s'obtient, comme on l'a vu, par oxydation man-
ganique de la benzoyl-begonine - l'acide chlorhydrique en teste
celle à 100° se transforme en dérivé-benzoylé en acide-benzoylique -
sol. l. acronine - C'est un acide monobasique et une base secondaire

Camphène, Spekt. donne un chlorhydrate. Camphraide, il se peut être
éthérifié par les alcools méthylique, éthylique, propylique - Et l'éther
méthylique = $C^{16}H^{34}O$ est la nor-cosaïne $\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - COOCH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ou $CH_3 - CH - CH_2 - COOCH_3$. La
éthér éthylique est la nor-cosaéthylène $C^{17}H^{36}O$.

D'une façon générale, on obtiendrait facilement tous les correspondants aux dérivés propres de la racine proprement dite. Les lettres ne diffèrent des autres que par leur aggrégation

= AA.

Tropinone. $C_8H_{13}NO =$

$$\begin{array}{c}
 CH_2 - CH - CH_2 \\
 | \quad \quad | \quad \quad | \\
 CH - CH - CO \\
 | \quad \quad | \\
 CH_2 \quad CH_2
 \end{array}$$
 La tropinone est l'actone

correspondant de la fonction alcool secondaire de la tropine,

$$\begin{array}{c}
 CH_2 - CH - CO \\
 | \quad \quad | \quad \quad | \\
 CH - CH - COOH \\
 | \quad \quad | \\
 CH_2 \quad CH_2
 \end{array}$$
 c'est-à-dire à la fonction alcool secondaire de la fonction-acide. La raison en est

due à Willstätter (Ber. D. Ch. 29, 296) qu'il premier, l'acide des

produits provenant de l'oxydation de la tropine par l'acide chromique

ou selenique, quelque temps après, l'analyse et l'élaboration

même réussit (Ber. D. Ch. 29, 290). La formation avec composés actoniques

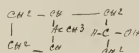
à partir de la tropine avait alors une grande importance, car elle dé-

montrait que la tropine était alcool secondaire et non primaire comme

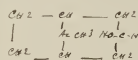
le croyait John Ederburg.

Muskaud, en ayant de même une isomère de la hopine. la pseudo-
hopine présente lui d'un doublement de la hopacéenne, a baillé occasion
de la feuille de coco, Willstätter obtenait la même action (Ber. D. Ch.
29, 947). Or, on avait jusqu'à-là regardé la hopine et la pseudo-hopine
comme étant des isomères de position, c.à.d. que l'on représentait l'une
et l'autre par des formules qui différaient entre elles par la position
des

assignée à l'OH alcoolique. Mais la formation de la tropine dans
 haut d'une façon incontestable que les deux isomères : tropine et pseudo-
 tropine ayant la même formule plane, est abaisse de pouvoir
 rotatoire pour l'une comme pour l'autre, oblique, de la même façon l'in-
 stitutions de cette manière d'obtenir d'après l'observation géométrique
 abaissement d'angle, à la stéréochimie. Il fallait admettre entre ces
 deux bases, l'isomérie est dans qu'il y a une unité et d'absence de la forme
 suivante :



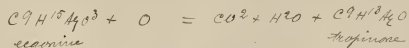
et



La tropine vraie produite à partir de l'atropine est la même stérile
 car soumise à l'ébullition avec une solution aqueuse de potasse, elle
 se transforme en l'autre isomère la pseudo-tropine.

C'est-à-dire une première relation entre les alcaloïdes du groupe de
 l'atropine et ceux du groupe de la cocaïne, puisque de la tropine de
 l'atropine, on peut passer à la pseudotropine de la tropaneacétine et que
 de plus, ces deux isomères agissent d'une manière la même tropine. Enfin, la
 tropine ainsi obtenue par un traitement inverse est-elle le passage
 à l'une ou à l'autre forme. Hydrogénée par les procédés ordinaires, la tropi-
 ne se transforme en effet en pseudotropine, l'isomère stable. Ceci s'
 agit à qu'un seul procédé récemment découvert par Willstätter (Ann. d. Ch. 23, 119)
 qui permet d'obtenir la tropine vraie à partir de la pseudotropine. C'est
 par l'emploi de l'acide carbonique en solution saturée et de la poudre
 fine. On pouvait déjà conclure de ce fait à une grande analogie de
 structure entre l'atropine et un alcaloïde vénéreux de la cocaïne. Mais

cette analogie s'étend aussi à l'acétoxime elle-même. Proffer & Willstätter
et Müller (Ber. D. Ch. 21, 669) ont obtenu la propimine en acétylant l'orga-
mine au moyen de l'acide chromique: dans cette réaction l'organimine perd sa
faible acide, ce qui provoque un départ de CO^2 .



Propriétés physiques. La propirone est obtenue cristalline de la solution
et chimique.

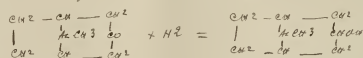
brillants dans la Ligneuse. Il fait à 44°-45° et bouit à 22-23°. Plus soluble dans l'eau qu'auant d'avoir différément dans la ligneuse.

Mercurius Caputale d'argent ammoniacal, avec ferment de levure de bière
métallique, c'est la différence de la trogne.

Soumise à l'hydrogénation, elle se comporte d'une manière variable;

¹⁴⁵
La' ammonia de l'admission magnésium en présence d'acide chlorhydrique.

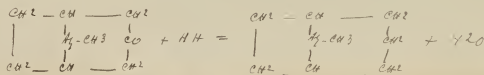
la tropine se transforme en pseudotropine;



On a fait la réduction avec l'analgane de sodium dans grande quantité de toluène, on observe la formation d'un composé $C^{14}H_{12}O_2$ que

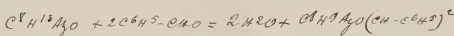
Милитар (Вор. Д. И. 33, 1873) ~~из~~ ^{из} Глумац есдене - сими ја јавише
и ја порише, а ја ја ја $\text{CH}_3\text{-H}_2\text{-C}^6\text{H}_4\text{-COH-CH}_3 = \text{C}^6\text{H}_4\text{-H}_2\text{-CH}_3$

Quatrième et dernière au moyen de l'acide chlorhydrique la poudre
de rogne, la triptamine se transforme en triptamine par fixation de H^+ ,
comme plus haut, elle réagit sur l'acide o-toluidinique. L'an
après vers 1899 la réduction se fait au lieu, l'oxygène de l'air se remplace
par H_2 et a obtenu de l'hydrogénation au propane C_3H_8 .



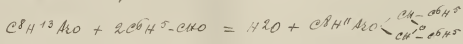
certaines corps tels que les aldehydes, l'ether formique, l'ether oxalique, l'acide azotique, le benzobenzène.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la tropinone s'unit à deux molécules d'alcoyle benzique pour former la dibenzal tropinone:

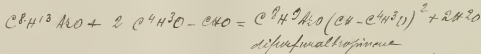


de la même façon que l'on obtient la dibenzal cyclopentanone et la dibenzal cyclohexane.

Lorsqu'on fait la condensation, en présence de méthylate de sodium purifié l'alcool, on obtient, avec le résidu de la cétone, un produit accessoire $C^{23}H^{22}O^2$ résultant de la combinaison de 2 molécules d'alcoyle benzique avec une seule de tropinone; l'élimination d'une seule molécule d'eau

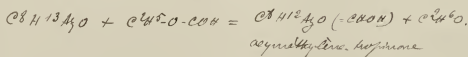


Le méthylate de sodium purifié d'alcool purifié de même la condensation d'une molécule de tropinone avec 2 molécules de benzal.



Le produit obtenu est de la même nature que la dibenzal-acétone (Müller, Ber. D. Ch. 30, 6679).

L'ether formique, en présence d'acétaldéhyde ou de méthylate de sodium s'unit à la tropinone: le produit formé, très cristallin, se rapporte à la formule d'une oxyméthylène-tropinone

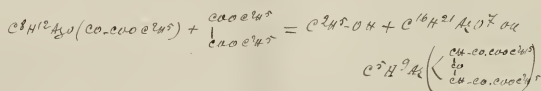
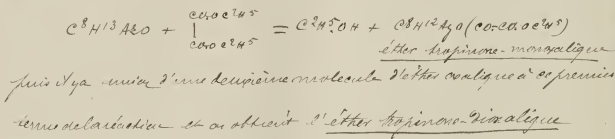


Il se compose d'une molécule neutre, malgré son azote basique, on peut regarder la liste oxyméthylénique et l'azote comme étant reliés, entre eux par une liaison en quelque sorte tétravalente.

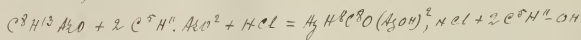


L'éther acétique donne de même l'acétyltropine, amide d'esters d'acétig. basique (Willstätter et Zglauer. Ber. D. Ch. 33, 2/9).

L'éther oxalique réagit de façon identique sur la tropine, mais on peut isoler deux dérivés successifs. La présence du méthylate de sodium sur une seule molécule d'éther oxalique s'unit à la tropine



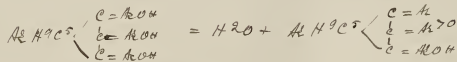
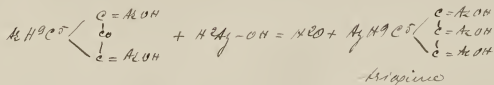
La nitrite d'azote s'unit à base température à la tropine en présence d'acide chlorhydrique en solution dans l'acide acétique oxydant. On forme le chlorhydrate de la dinitro-tropine



La dinitro-tropine saccharifiée, elle forme une solution jaunâtre dans les alcalis, donne deux laus de sels concubés. Elle peut former deux sels d'argent, un primaire C₈H₁₀N₂O₂Ag, dans lequel l'acide du groupe NO₂ est dans l'état de base de l'azote, et un sel secondaire C₈H₉N₂O₂(AgOAg)₂.

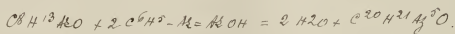
D'après la formule qu'on lui attribue, ~~soit~~ $\text{H}_2\text{H}^8\text{C}^8\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{O} = \text{NO} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{O} = \text{NO} \end{array}$, la dinitro-tropine se comporte comme la base d'une tri-amine qui aurait $\text{H}_2\text{H}^8\text{C}^8\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{NO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, mais le composé dinitro-tropine est

par éther régénéré. La résine traitée par l'hydroxy camme donne une résine instable qui perd l'eau en formant un anhydride interne.

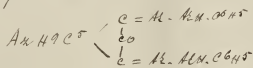


Cet anhydride se rapproche des furanones.

Le dihydrobenzène se combine avec la propinone, en solution alcoolique, pour donner l'acétate d'un corps $\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{Al}^{\text{O}}\text{O}$.



Ce corps est la diphenylhydrone correspondant à la résine mentionnée plus haut.



(Müllhäuten Ber. D. Ch. 30, 2674)

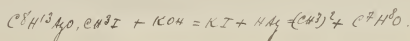
Iodanéthylate de la propinone. Par la partie basique, la propinone s'unit fortement à l'iode de méthyle pour donner une iodanéthylate



29,401)

Elle est peu soluble dans l'alcool chaud, plus dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther.

Cet iodanéthylate donne, au contact des alcalis et d'hydrogène, des produits divers; j'y ai mis en liberté de diéthylamine et d'un corps C^7H^{10} considéré comme aldéhyde dihydrobenzoylique



La propinacée combine comme une base forte; la chlorhydrate $C^8H^{13}NO$, ncl. fond à $188-189^\circ$; donne un chloroplatinate et un chlorosulfate. Elle donne encore un picrate en aiguilles jaunes brillantes.

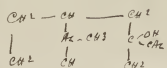
La propinacée se combine avec le chlorhydrate d'hydroquinone en solution alcoolique additionnée ^{de} d'une solution de zinc une résine fondant à $111-112^\circ$ soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. Elle donne un chlorhydrate et un isodanethyrate.

La phénylhydrazine combine aussi à la propinacée: s'en forme une hydrazone cristalline.

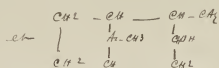
Par la fusion étouffée, la propinacée condense avec l'acide cyanhydrique pour former un nitrile alcool statinaire $C^9H^{14}N^2O$ ou $C^8H^{13}N^2 (= C^8H^{12}N^2 + OH)$. Pour faire la réaction, on verse goutte à goutte une solution d'une molécule de cyanure de potassium dans une solution concentrée d'une molécule de chlorhydrate de propinacée (Mitteltor. Ber. d. Ch. 29, 1574).

Cette cyanhydrine obtenue cristallise en larges prismes fondant à 145° avec décomposition en acide cyanhydrique et propinacée. Elle est presque insoluble dans le bouillon froid.

Ce corps, obtenu par Mitteltor est un isomère du nitrile de l'égonine: l'endaffin parle d'une situation respective de l'OH et du CH₃ qui dans la cyanhydrine s'est attaché au même atome de carbone, tandis que dans le nitrile de l'égonine ^(nitrile de) il s'est attaché au carbone voisin. Mais on le confirme en le faisant en fait par rapport à l'acide:



Cyanhydrine



Nitrile de l'égonine

L'acrylhydride de la tropane est décomposé par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré. Le C_2H_5 se transforme en $-\text{CO}_2\text{H}$. On obtient ainsi un acide alcoolé, dans le végétal: celui-ci donne le nom d'acégonine.

acégonine. Elle répond à la formule $\text{C}_9\text{H}^{15}\text{KO}^3, \text{H}_2\text{O}$. Pour la séparer, on fait passer jusqu'à saturation du gaz chlorhydrique sec, dans une solution de tropane - acrylhydride dans 8 p. de solution chlorhydrique à 33%, maintenue à 0° pendant 24 heures pendant 4 jours. (Mém. Soc. Ch. 29, 222). On sépare ensuite avec soin, après avoir ajouté de l'alcool méthylique, on fait passer l'acide chlorhydrique en chauffant pendant une heure. On laisse pendant 24 heures reposant, puis on concentre. On traite ensuite par l'eau, on sépare par le carbonate de potassium et s'écoule à l'éther. L'éther méthylique résultant de la séparation de l'éther en évaporant par ébullition avec l'eau.

Par séparation de la solution aqueuse, on précipite par l'alcool. L'acégonine cristallise avec $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$. Elle fond à 30° en se décomposant. Elle est insoluble dans l'éther, pendant l'alcool.

Chauffée avec l'eau elle dégage de l'hydrogène. Elle est de l'oxyde carbonique - l'acide sulfurique provoque un dégagement d'oxyde de carbone.

Par la fraction acide, l'acégonine peut donner un éther méthylique, $\text{C}_9\text{H}^{15}\text{KO}^3$. Cet éther donne facilement un isométhylate. Ce dernier, décomposé par l'acide chlorhydrique ou la lessive de soude, donne l'isométhylate de l'acégonine. Ce dernier isométhylate en donne

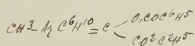
parfaitement habiles vis-à-vis des alcalis, auquel se distingue essentiellement des citraustylates d'ecgonine et d'anhydro-ecgonine et plus encore de ceux de la tropidine et de la tropine (Willstätter, Ber. D. Ch. 27, 237)

En chauffant pendant 2 heures à 100°, l'α-ecgonine avec l'anhydride benzéique on obtient l'α-benzoyl-ecgonine $C^{14}H^{21}N_2O_4$
 $= CH^3 - N - C^6H^{10} = C \begin{smallmatrix} O.COC^6H^5 \\ CO^2H \end{smallmatrix} + \frac{1}{2} H_2O.$

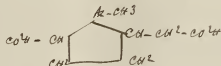
α-cocaïne. $C^{17}H^{21}NO_4 = CH^3 - N - C^6H^{10} = C \begin{smallmatrix} O.COC^6H^5 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. Le chlorhydrate prend naissance quand on chauffe avec le chlorure de benzoyl une solution benzéique de l'atropine méthylique de l'α-ecgonine.

Elle se décompose de propriétés anesthésiques.

Par un procédé analogue, on peut préparer l'α-cocaéthylène



Acide Tropinique. $C^8H^{13}NO_4$. Willstätter lui attribue la formule



Cet acide tétracique, qui se forme dans l'oxydation de la tropine, comme dans celle de l'ecgonine, apporte une confirmation de leur auxo-labour qui unitent les groupes correspondants d'alcaloïdes.

L'acide tropinique prend naissance quand on oxyde par manganate, le tropinique l'acide organique fait la tropine (Mering, Ann. 246, 248), fait la pseudo-tropine (Liebmann, Ber. D. Ch. 24, 287), fait la d-ecgonine (Liebmann, Ber. D. Ch. 23, 219; 26, 607) fait la dihydroxypropoline, alcool végétal obtenu par Liebmach Fiedor en soumettant la tropidine à l'action du permanganate en solution diluée. Le

même temps que l'acide propionique, l'acide bornique est caractérisé
un acte marquée, ~~réducteur~~ de la distillation d'une partie de la molécule,
l'acide bornique $C^8H^{10}O^3$.

Mais les acides propioniques obtenus, d'une part avec la propine et de
l'autre, d'autre part d'après le bornique, ne sont pas identiques en tous
points : celui de la propine est, en effet, officieusement inactif, tandis que
celui du bornique est dextrogyre. Pour une solution de 1 g. dans 13,5 cc
d'eau, on a $[\alpha_D] = +14,8$.

L'acide bornique forme de petites aiguilles fondant avec ébullition
à 250°, d'après Liebermann, à 248°, d'après Willstätter, vers 230°. Il se
sépare sous l'humidité carbonique.

Il est facilement soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, et soluble
dans l'éther et la benzine.

Par distillation sèche avec la chaux l'acide bornique se dégage le
l'acide bornique est blanc, fusible à 250°. L'acide est un β -hydroxyacide
à 200°, d'après l'analyse de l'acide de l'acide, et d'après l'analyse de
l'acide de l'acide $C^8H^{10}O^3$ par l'analyse, d'après l'analyse de l'acide, à 125°.

L'acide bornique se forme par l'oxydation de l'acide bornique et de l'acide
bornique. L'acide de l'acide $C^8H^{10}O^3$ est blanc et de l'acide bornique, d'après l'analyse
de l'acide bornique on le trouve d'après l'analyse de l'acide bornique, d'après l'analyse
de l'acide bornique d'après l'analyse de l'acide bornique, d'après l'analyse de l'acide bornique.

L'acide bornique est un acide bornique d'après l'analyse de l'acide bornique, d'après l'analyse
de l'acide bornique, d'après l'analyse de l'acide bornique, d'après l'analyse de l'acide bornique.

Chloroform CHCl_3 est un liquide incolore, volatil, d'odeur sucrée: $\text{D} = 1.48$ à 15° = 1.482 à 15° . Il se vaporise en laissant résider l'hydrochlorure de chloroforme, qui avec de l'eau et l'argent et la solution de chlorure d'argent se précipite par la solution de chlorure d'argent. $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° .
 Dans l'eau, il se dissout en 1:20.

Le chloroforme est un liquide incolore, volatil, d'odeur sucrée: $\text{D} = 1.48$ à 15° = 1.482 à 15° . Il se vaporise en laissant résider l'hydrochlorure de chloroforme, qui avec de l'eau et l'argent et la solution de chlorure d'argent se précipite par la solution de chlorure d'argent. $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° .
 L'alcool en dissout une grande quantité, mais il se précipite par la solution de chlorure d'argent. Il se dissout en 1:20 dans l'eau.

Le chloroforme est un liquide incolore, volatil, d'odeur sucrée: $\text{D} = 1.48$ à 15° = 1.482 à 15° . Il se vaporise en laissant résider l'hydrochlorure de chloroforme, qui avec de l'eau et l'argent et la solution de chlorure d'argent se précipite par la solution de chlorure d'argent. $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° .

Le chloroforme est un liquide incolore, volatil, d'odeur sucrée: $\text{D} = 1.48$ à 15° = 1.482 à 15° . Il se vaporise en laissant résider l'hydrochlorure de chloroforme, qui avec de l'eau et l'argent et la solution de chlorure d'argent se précipite par la solution de chlorure d'argent. $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° , $\text{D} = 1.48$ à 15° .



[illegible][illegible]

[illegible]

cauda farinacea.

que la chaîne carbonée de l'acide piperidique dicarboxique s'est convertie
 Mülshäuser aboutit $CO_2H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ en l'acide succinique,
 la chaîne linéaire s'est seule séparée trait dans l'hydrogène; en l'absence d'hydrogène,
 la chaîne $\gamma - \delta$ se séparait sans donner lieu à une chaîne produisant l'hydrogène
 et aboutissant à l'acide piperidique complètement saturé.

L'acide piperidique dicarboxique, dans les conditions de l'acide
 isopropique conduit à un acide $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ isopropique
 dans chaque cas. L'acide isopropique, cependant, conduit à l'acide succinique
 lorsque l'on représente la chaîne $\gamma - \delta$ piperidique par la transformation
 suivante: $CO_2H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$
 $CO_2H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$
 L'acide $\gamma - \delta$ piperidique

(Acide isopropique) $C_7H_{14}O_4$. Cet acide se forme en même temps que l'acide
 isopropique, quand on traite le d. ac. l. isopropique par l'acide chlorhydrique en
 solution alcoolique.

Se cristallise facilement à $114 - 115^\circ$. S'oxydophore.

S'oxydophore en l'absence de l'acide isopropique.

On obtient une substance cristalline en même temps que l'acide isopropique.

(Berl. Ch. 24, 619) s. la caractéristique comme s'ajoutant la chaîne

suivante de l'acide isopropique:



Déshydratation de l'Egonine - Anhydro-egonine et ses dérivés -

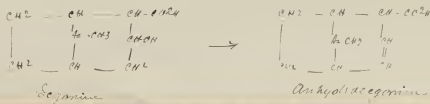
Anhydroegonine $C_{14}H_{12}O_2$. On a obtenu pour la première fois l'egonine en chauffant à 150° l'egonine avec l'acétaldéhyde de Schotten (Ber. D. Ch. 17, 2003).

En la faisant passer soigneusement dans un tube (Ber. D. Ch. 20, 182) en chauffant à 150° de l'anhydro-egonine avec l'acétaldéhyde de Schotten. Le produit est une huile incolore dans l'eau puis se précipite la solution par une solution d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un résidu d'anhydroegonine, d'un blanc cristallin insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et de couleur, on met en suspension dans l'eau, et on distille dans un courant d'azote, on peut enlever l'acide en excès. Il reste l'anhydro-egonine et que l'on décompose par l'acide d'acide.

L'anhydroegonine se purge assez, quand on chauffe dans un tube, à 160° la résine avec une solution aqueuse de chlorure de sodium. (Ber. D. Ch. 22, 508)

L'anhydroegonine se purifie par la solution dans l'acétaldéhyde d'acétaldéhyde et l'acétaldéhyde en excès, on purifie à 150°. Elle est blanche, cristalline dans l'acétaldéhyde, l'egonine, elle se purifie par la solution dans l'acétaldéhyde, l'acétaldéhyde dans le chloroforme, l'acétaldéhyde et le benzène.

Les dérivés de l'anhydroegonine se purifient de l'anhydroegonine d'acétaldéhyde d'acétaldéhyde.



Elle a une transformation du sodium - ~~CH₂Cl~~ en - CH₂OH. La présence
de la baine éthylénique est dénotée par certaines réactions.

L'anhydrazogonine jure directement avec de l'eau de brome. L'anhydrazogonine
chauffée en tube scellé avec du brome donne le chlorhydrate de l'anhydrazogonine.
C₂H₄O₂Br₂ HBr. Ce composé cristallise dans l'éther
absolu en prismes fondant à 173-174°

L'acide branchydrigue lui-même peut être jure avec la baine éthylénique
et l'anhydrazogonine. À force chauffée for 2 conj. en tube scellé à 100° on
obtient ainsi le branchydrate de l'anhydrazogonine.

C₂H₄O₂Br₂ HBr. Ce composé forme des cristaux prismatiques qui fondent
à 173° en se décomposant. (Schönberg et Schöber, Ber. B. Ch. 23, 1890).

L'anhydrazogonine peut encore passer à l'oxyde. L'oxyde de branchydrate
passé en solution aqueuse étendue par une solution faiblement alcaline
permanganate donne le dihydroxyanhydrazogonine. C₂H₄O₂Br₂ H₂O. En solution
faiblement alcaline, le permanganate transforme l'anhydrazogonine
en acide cocarboxylique qui est la mol. anhydrazogonine. 4H₂O₂ C₂H₄O₂Br₂
L'acide azotique agit de même d'après. Selon lui, il forme des acides divers
(Schöber, Ber. B. Ch. 23, 1890).

Chauffée avec une trace d'oxyde, l'anhydrazogonine subit une
hydrolyse. On obtient le méthylamine et l'acide chlorhydrique
à 100° de même le chlorure de méthylamine, mais la forme en
un seul corps. C₂H₄O₂Br₂ qui est en outre que la réaction, mais il se déhy-
dratation de la baine. (Schöber, Ber. B. Ch. 23, 1890). L'anhydrazogonine
se décompose comme que l'acide branchydrigue.

L'acétate cristallisé parait les acides isolés. P^W 102° chauffé en
vapeur de l'alcool et d'acide, obtient un acide tétrahydrogéné. P^W 101°.
L'acide P^W 102 obtenu l'alcool par Liebmans et Bakara fait à 75° sous pression
à 159-126°. L'acide même l'oxyde déjà traité avec le p^W par Liebmans et
Friedländer (Ber D. Ch. 26, 1852) dans la décomposition des iodures, l'acte
de l'Alkyl de la chlorure d'azote. Isolément fait à 75° sous pression
101-102°. L'acide plante obtenue en acétate et hydrogène ces deux acides sont
sous une même acide tétrahydrogéné.

Les faits, si difficiles à interpréter aujourdhui, se permettent d'ailleurs une
admission, et provoquent de nouvelles recherches et la parole de M. Lillier : tout
à l'heure, il admettait pour ces acides une réaction érythroïque d'hydrogène
certaines d'elles et sa possibilité paraissent être vides par un autre
certaines ayant eu connaissance dans leur solution d'hydrogène
complète un acide de dérivé tel l'hydroxyacétone et les acides de même
supervenant sur un acide peut-être un acide d'hydrogène.
Ce n'est que tout récemment que le chimiste de Buchner est par
venu à isoler les acides érythroïques et leur point de fusion est
de 100°. Mais les faits ne sont pas encore assez nombreux pour en tirer
une conclusion. Les faits de l'hydrogène érythroïque et les acides de même

acides cyclohexaphosphorocarboniques. C'est le premier cas sans
la voie synthétique. L'acide instable, en fait de s'acides carbonates,
Mills avait essayé d'obtenir des sels de son moyen hydrocarboné sans
succès. Ce fait incite à une nouvelle méthode de synthèse de ces
sels déjà présumés.

Recherche de l'anhydroségonine -

Hydroségonine. $C_{24}H_{40}O_2$. C'est le produit qui résulte de la
fixation de 20 sur la liaison éthylénique de l'anhydroségonine. Elle
a été obtenue par Mills (Rend. Ch. 3, 702) en chauffant l'anhy-
drosegonine avec le sodium et l'alcool amylique bouillant.

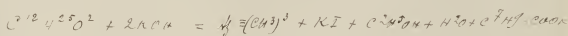
Si on se forme avec elle, elle se comporte comme un acide
faible.

Avec la fixation d'acide, elle peut donner un acide éthylénique, et il est
 $C_{24}H_{40}O_2$ - $C_{24}H_{40}O_2$ en fait que base tertiaire pour former l'acide
méthyle pour donner un isométhylate méthylique. $C_{24}H_{40}O_2$ + $C_{24}H_{40}O_2$

Le isométhylate se comporte comme un isométhylate et se comporte
avec les acides et la composition est analogue à celle du sel dans le
même cas obtenu par la pipéridine. Il y a une éthylène de l'acide éthyl-
énique de formation de l'acide éthylénique de la méthylhydrosegonine. Elle
forme une base tertiaire et est un acide tertiaire. Et l'hydro-
segonine, instable vis-à-vis du formaldéhyde et du tétrahydrosegonine,
se comporte à l'égard de la base tertiaire comme l'hydrosegonine dans le cas de la
pipéridine.

L'acide méthylénique de la méthylhydrosegonine $C_{24}H_{40}O_2$ + $C_{24}H_{40}O_2$
a été obtenu par le nouveau moyen de la fixation de méthyle

fourbasse sur iodure d'ammonium quaternaire. Solennis est pte.
 stable qu'il précipite. Il est abondant surtout par des solutions alcooliques
 concentrées et se décompose alors en triéthylamine et deux acides mono.
 Basique mon azote $C^{14}H^{10}O^2$.



L'acide régénéré de l'acide de jodolamine, est une substance cristalline et
 fluide. Le quaternaire acide paracétyleptène triéthylamine d'hydro-
 chlorure; il correspond à l'hydrochlorure obtenu par une suite
 analogique de réactions à partir de l'hydrochlorure. C'est une substance
 hydrochlorure carbonique $C^7H^7-CO_2$.

Cet acide fixe HBr par addition en donnant un produit cristallin
 qui se résout par le permanganate; il appartient au même
 groupe du cyclohexane et se résout peu lorsqu'il se dissout. Les
 acides cyclohexadiène carboniques.

Acide pentacyclohexonine $C^{14}H^{10}O^2$. C'est l'acide carbonique
 résultant de l'isomérisation de l'acide triéthylamine de
 l'hydrochlorure. Ce mélange cristallise facilement à l'état de
 chlorure d'hydrogène avec une solution de permanganate K^{12} à l'état
 de chlorure de permanganate par précipitation. Il cristallise par
 l'acide chlorhydrique puis par addition d'acide de l'acide carbonique
 par l'acide de l'acide. cristallise en fines et se dissout dans l'eau
 hydrogène. C'est une substance cristalline. (Bull. Ch. 1398).

Les cristallins perdent de l'eau.

Elle cristallise par l'acide méthylène ou l'acide $C^{14}H^{10}O^2$ par l'acide

n° 438° et que le chlorure de benzyle transforme en lévée. Benzylique.

Egonine et Cocaïne droites.

La d. cocaïne se forme en petites quantités dans la préparation de la cocaïne par l'alkylation de l'égonine droite (Estermann et Giesl) Ber. D. Ch. 23, 503, 926). Estermann et Giesl ont observé aussi que la seule cocaïne forme une faible proportion de la modification droite de l'égonine droite, mais cette conclusion n'est pas rigoureuse, car il est possible qu'une partie de l'égonine gauche subisse une interversion pendant les manipulations en cocaïne et passe ainsi à l'ababide benzylique.

Eichberg et Langenst (Ber. D. Ch. 23, 473, 991) préparent la d. cocaïne en chauffant pendant 2 heures à 150-160° l'éther méthylique de l'égonine droite avec du chlorure de benzyle.

L'égonine droite a été obtenue par Eichberg et Langenst (Ber. D. Ch. 23, 169) par l'alkylation de l'égonine gauche. Elle se forme aussi quand on chauffe la racine d'égonine racémique dans le méthyle de la potasse. (Eichberg et Langenst Ber. D. Ch. 26, 149)

Mofer n° 257:

Le sel pur de l'égonine droite, l'égonine racémique et la d. cocaïne par l'alkylation de l'égonine droite dans l'éther méthylique, donne la d. cocaïne. Chauffée à 240° avec une solution alcoolique saturée de pyridine, elle donne la d. anhydrococaïne.

Le sel correspondant de cette d. cocaïne obtenu par la levée des sels correspondants à ceux de la d. cocaïne.

Ce qui rend la cocaine *apolytropée* par les acides se traduit au laboratoire chimique par l'acide, en abusant métaphoriquement, acide benzoinique et en une base $C^{17}H^{15}O^3$ l'ecgonine.

L'ecgonine constitue la partie fondamentale de la molécule de la cocaine. On est donc à l'étude de la structure qu'il faut s'attacher surtout, car celle-ci une fois établie, il sera facile d'établir les relations que l'ensemble de l'acide métaphorique et de l'acide benzoinique ont dans son développement.

Constitution de l'Ecgonine -

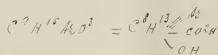
L'ecgonine reprend la formule $C^{17}H^{15}O^3$. Dans ses réactions simples, elle se révèle comme étant un corps à fonction triple: elle se comporte à la fois comme un alcool maraîchier, comme une acide mono-benzoinique et comme une base acide trébaine.

On peut noter en évidence la fonction alcoolique dans la formule par le groupe (OH): $C^{17}H^{15}O^2(OH)$. En présence d'acides, ce fait est basé sur la formation d'éthers - les facilement séparables, quand on fait agir sur l'ecgonine les anhydrides d'acides (benzoinique, cinnamique, benzoïque) ou les chlorures d'acides (chlorure de benzoyle); en outre, le corps se fait, alcoolique pendant de l'eau dans l'acide des déshydratations, comme naissance d'acides composés ou, surtout, d'acides éthyléniques. Ceci est ainsi pour l'ecgonine, qui, pendant H_2O , quand la base

par le pontochlorure de phosphore. donne l'acide oxogonique.

L'oxogonine est l'acide oxogonique. fait qu'on peut mettre en évidence en circulant un CO_2 dans la formule $\text{C}^8\text{H}^{15}_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$.
Elle se combine en effet aux alcalis pour donner des sels neutres et quelques sels acides. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Elle se dissout dans l'eau chaude. Elle est insoluble dans l'éther. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Elle est insoluble dans l'acide sulfurique. Elle est insoluble dans l'acide azotique. Elle est insoluble dans l'acide phosphorique. Elle est insoluble dans l'acide carbonique. Elle est insoluble dans l'acide borique. Elle est insoluble dans l'acide silicique. Elle est insoluble dans l'acide arsénique. Elle est insoluble dans l'acide stannique. Elle est insoluble dans l'acide tellurique. Elle est insoluble dans l'acide sélénique. Elle est insoluble dans l'acide manganique. Elle est insoluble dans l'acide chromique. Elle est insoluble dans l'acide manganique. Elle est insoluble dans l'acide chromique. Elle est insoluble dans l'acide manganique. Elle est insoluble dans l'acide chromique.

Enfin, l'oxogonine est une base faible. Elle donne naissance à des sels d'ammonium quaternaires par simple addition d'une molécule d'ammonium, d'un ammonium ou d'un iodure ammoniacal. On peut donc la considérer comme maintenant par la formule :



Mais les sels de l'oxogonine sont neutres et d'après les analyses, on ne peut pas les caractériser. Il semble donc probable qu'ils sont des sels de l'oxogonine. La formule de l'oxogonine est donc $\text{C}^8\text{H}^{15}_2\text{O}_3$ mais qu'elle se caractérise par la base de l'azote. L'oxogonine est donc une base faible.



On peut donc la considérer comme une base faible. Elle donne naissance à des sels d'ammonium quaternaires par simple addition d'une molécule d'ammonium, d'un ammonium ou d'un iodure ammoniacal. On peut donc la considérer comme maintenant par la formule :

a) On a obtenu de la méthylamine CH_3NH_2 en faisant brûler l'oxogonine avec de l'acide sulfurique (200.13. Ch. 173002)

b) On a obtenu avec l'oxogonine l'oxogonine au moyen de

l'acétanilide et l'acétate de l'acide. Les bases obtenues au cours
 de l'étude, la norépine, bas facile à obtenir par la réaction directe
 dans les autres, possèdent les propriétés des bases secondaires d'après un examen
 par oxydation du $-CH_2$ lié à l'azote.

On peut sans doute formuler l'épine



Cela étant, il reste maintenant à étudier le mode de transformation
 des atomes de carbone liés à l'azote dans le radical norépine. On a pu
 présenter l'épine par une formule qui explique le plus grand
 nombre de faits possible. On a pu arriver à ce but par deux voies
 principales:
 1° par l'étude des produits d'oxydation de l'épine
 2° par l'antihydroxylation de l'épine.

1. Étude des produits d'oxydation de l'épine -

A) Oxosinone - Müller et Müller (Ber. D. Ch. 81, 2455) en chauffant
 l'épine avec un mélange d'acide octa-oxydant et d'acide chromique ou
 manganique, ont obtenu un produit d'oxydation carbonée et
 d'un composé basique possédant en outre les propriétés des acides. Ce
 sont que bas, elle peut former des sels cristallins, on peut l'hydrolyser
 méthyle ou autre qu'acide, elle forme avec l'hydroxyamine et des
 phénylhydrazine pour donner une série de phénylhydrazones des
 caractéristiques.

Leur étude par la méthode chimique existant dans l'épine
 l'acide est bas. La première partie d'une petite CO_2 , l'acide par
 la transformation en acide acétique. Sur cette dernière, on a

Donc, a priori on a : $C^8H^{13}AlO = C^8H^{13} \frac{1}{2}(CO)$

Quelles sont les relations entre ce groupement (CO) et les autres de la molécule ? On certain nombre de faits permettent de le constater. Sait-on que pour les acides dans les formules desquelles on a un ou plusieurs $-CO_2$ liés directement au C^o le voisinage du $-CO$ exerce une influence sur certaines propriétés de combinaison, ce qui a été constaté dans le cas où que ces groupements méthylés $-CH_3$ sont acides. La même. Les travaux de Claisen pour les esters s'étendent aussi jusqu'à ceux de Mallach, puis de Tolander et Lehmann pour les acides oxygénés. Or, la trophine présente certaines propriétés de esters et qui sont les mêmes pour les combinaisons qu'on en peut tirer en faveur de sa constitution.

La trophine se combine facilement aux métaux alcalins pour donner des sels solubles au potasse (Mallach et Kade. Ber. D. Ch. 33, 411) l'un des Li^+ vient du Li et l'autre du CO .

L'aldéhyde benzoylique réagit avec l'acétone ordinaire et sur l'acétone dans un milieu d'une éthylalcoole ou d'une éthylalcoole. L'acétone, avec élimination de $2H_2O$, dans d'autres cas pour le caustique (Keller), pour la menthane (Mallach) dans les formules données. On a donc un seul groupe méthylé direct. Surtout on a $-CO$, la relation avec l'aldéhyde benzoylique se fait avec élimination de deux molécules d'eau et on peut obtenir par un monobenzoylène. Et Claisen se voit de coordonnées pour fixer le nombre des $-CO_2$ dans le système au Li dans les acides de la série grasses et voisines, et s'étend cette remarque aux acides polyéthyléniques.

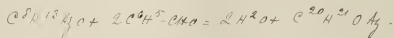
Le pouvoir de condensation des C_2H_2 est au 20 ou 25 au moins les limites d'alcoyle benzénique. Hautes alcoyles, l'effet analogue l'acide rigoureux se base de dihydrogène formant l'agis de la même façon, quand la chaîne carbonnée renferme

fact - $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$

fact - $\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$

Le alcool éthylique sur 27 molécules d'air de deux molécules d'eau.

Wittstätter (Ber. D. Ch. 20, 531) a pu combiner directement sans l'influence du gaz chlorhydrique 2. 2 molécules d'alcoyle benzénique et une seule de propyne avec diminution de $2(\text{H}_2\text{O})$.



Leur alcoyle éthylé (Ber. D. Ch. 20, 2379) a manifesté être étalé avec l'air normal: le composé $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}_2$ doit être regardé comme la distillation propyne: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)^2$ ainsi, jamais possible en monotonie calcaire.

Le précurseur du méthylate de sodium, l'éthylate se combine à la propyne d'une façon tout à fait analogue au formate la diéthylate propyne, qui ne peut donner d'acide, appelle la diéthylpropyne (Wittstätter. Ber. D. Ch. 20, 2479)

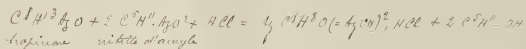
Le fait devient facile admettre sous la propyne l'éthylate



au même titre que pour l'acétate du groupe des propyne. Wittstätter et pour l'acide de méthyle et l'éthylate, l'acide. Il faut se souvenir d'objets et pour l'acide, pour avoir un effet. Mais tous les combinaisons s'en en suivent. Wittstätter a donné aux mêmes

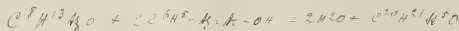
essaie d'autres dérivés du groupe de la napine supposant l'absence
rapide pour l'analyse, on a le même résultat. Le 1^{er} produit était intermédiaire
la continuation ^{ou} pouvait en effet obtenir les produits de continuation
en tant qu'ils composent la napine.

La napine maintenue dans température supérieure du
nitrite d'angle se donne solétiq acétique d'angle de gazolène, d'angle,
dans lieu de formation, du chlorhydrate de la trichloronapine.



Cette trichloronapine est la dérivée d'une trichloronapine, c'est-à-dire la
trichloronapine.

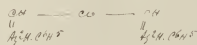
Le dichloronapine - c'est-à-dire, acétique se continue également la
napine. Le moléculaire de dichloronapine se continue d'un moléculaire
napine et élimination de (HCl) . Il se forme l'acétate d'un composé
 $C^{20}H^{21}O$.



ou, l'acide acétate-carbonique se forme



comme, dans mêmes conditions la napine avec l'acide azotique
ou dérivé d'azote et avec la dichloronapine la dichloronapine se
dichloronapine.

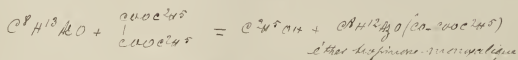


Napine et Napine. Les $(C^{14}H^{13}O)$, $(C^{14}H^{11}O)$

Si on agit sur une poudre de napine en présence de la napine.

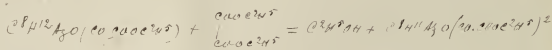
du groupement $-CO^2- CO-CO^1-$ dans la lignine.

Bien peu, l'éther valéique réagit lentement avec la lignine de la même façon qu'il le fait avec l'acétate d'acétone. L'acétate d'acétone met en présence de la lignine en solution méthylique, c'est-à-dire de l'acétone, donne l'éther lignineux monovaléique.



Cet éther lignineux monovaléique cacheait aussi un $-CO^2-$ lié au $-CO$, car la nitrite d'amyle le transforme en un isomère adénine soluble dans le chloroforme avec une coloration jaune intense.

La prolongation de la réaction, on obtient l'éther lignineux divaléique.



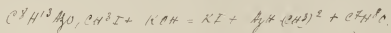
Dans les mêmes conditions, l'acétone adénine donne l'acétate d'acétone puis l'éther xanthosyladénique (Schiff, *Archiv. Bot. B.* Ch. 20, 217; Claisen, *Ber. D. Ch. 24*, 111).

Claisen a obtenu également (ibid. Ch. 24, 304) que le même groupement $-CO-CO^1-$ et $-CO^2-$ sont la preuve constante de la présence des éthers lignineux en présence de la base ou du méthylate de potassium, pour passer les combinaisons oxy-méthyladéniques à la lignine fixe ainsi en ces journées : 2 obtient une combinaison oxy-méthyladénique cristalline $C^8H^{18}O$ qui donne une coloration caractéristique avec l'acétone formique (Schiff et Claisen, Ch. 24, 304).

Ces faits prouvent donc que nous pourrions facilement dans la formation de la lignine le $-CO-$ s'élève par groupement $-CO^2-$.

La tropine se transforme $C^8H^9O_2 \cdot H_2 = C^8H^9O_2 \cdot \begin{matrix} 261 \\ 260 \\ 262 \end{matrix}$

Isométhylate de la tropine la tropine se combine avec l'acide méthyle et son isométhylate se précipite, transformé par le chlorure.



Le composé $C^8H^9O_2$, d'abord regardé par M. L. L. (Ann. Ch. 29, 293) comme un dérivé d'alkyle, semble être un composé acétique.

Action des bases sur la tropine. Le chlorhydrate de tropine en solution acétique traité par le bromure, donne la tétrabromotropine; si l'acide azotique transforme celle-ci en tétrabromotropine (M. L. L. Ann. Ch. 29, 293), ce qui indique la présence d'un noyau pyridique dans la tropine.

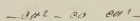
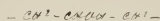
La seule conclusion possible de l'étude de la tropine est que son poids moléculaire se compose de 241-260-262-264-266-268-270-272-274-276-278-280-282-284-286-288-290-292-294-296-298-300-302-304-306-308-310-312-314-316-318-320-322-324-326-328-330-332-334-336-338-340-342-344-346-348-350-352-354-356-358-360-362-364-366-368-370-372-374-376-378-380-382-384-386-388-390-392-394-396-398-400-402-404-406-408-410-412-414-416-418-420-422-424-426-428-430-432-434-436-438-440-442-444-446-448-450-452-454-456-458-460-462-464-466-468-470-472-474-476-478-480-482-484-486-488-490-492-494-496-498-500-502-504-506-508-510-512-514-516-518-520-522-524-526-528-530-532-534-536-538-540-542-544-546-548-550-552-554-556-558-560-562-564-566-568-570-572-574-576-578-580-582-584-586-588-590-592-594-596-598-600-602-604-606-608-610-612-614-616-618-620-622-624-626-628-630-632-634-636-638-640-642-644-646-648-650-652-654-656-658-660-662-664-666-668-670-672-674-676-678-680-682-684-686-688-690-692-694-696-698-700-702-704-706-708-710-712-714-716-718-720-722-724-726-728-730-732-734-736-738-740-742-744-746-748-750-752-754-756-758-760-762-764-766-768-770-772-774-776-778-780-782-784-786-788-790-792-794-796-798-800-802-804-806-808-810-812-814-816-818-820-822-824-826-828-830-832-834-836-838-840-842-844-846-848-850-852-854-856-858-860-862-864-866-868-870-872-874-876-878-880-882-884-886-888-890-892-894-896-898-900-902-904-906-908-910-912-914-916-918-920-922-924-926-928-930-932-934-936-938-940-942-944-946-948-950-952-954-956-958-960-962-964-966-968-970-972-974-976-978-980-982-984-986-988-990-992-994-996-998-1000.

B). (Acide tropinique). Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique la tropine on obtient l'acide tropinique. L'acide tropinique se précipite par le chlorure.

L'acide tropinique est un acide tétracaté et se combine avec l'acide azotique. L'acide tropinique se précipite par le chlorure.

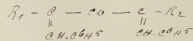
L'acide tropinique est aussi l'acide tétracaté et se combine avec l'acide azotique.

une molécule d'acide de méthyle. Mais l'analyse ne permet pas la
 fixation absolue de la' cetonine, ni la position méthanique de la tropinone.
 Les deux carboxyles se trouvent donc dans l'égroté, la chaîne



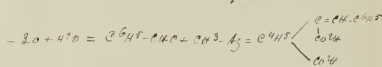
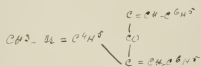
peut être d'acide tropinique ou former d'autres de la tropinone, par suite
 de carbone. En outre d'autres la preuve.

Il a été fait l'acide chromogène ou méthyle, d'ailleurs la détermination
 tropinique, la réaction avec l'acide de l'acétyle et de l'acide
 benzoïque, et d'un acide d'acétyle et d'un acide $C^{15}H^{17}O_2$,
 qui se rapproche de l'acide tropinique. Nous avons obtenu pour la détermination
 tropinique la formule



L'acide qu'on a obtenu par cette réaction est quel acide mandrobenzoïque.
 L'analyse totale, le dérivé d'acétyle benzoïque, la comparaison
 de propriétés avec l'acide tropinique et la comparaison avec l'acide
 pour confirmer cette manière de voir.

Il y aurait donc rupture de la chaîne entre le $-CO$ et $-CH_2$
 d'après l'analyse d'une $CO = 0.645$. Les deux atomes de C ainsi séparés
 demandent carboxyliques, pendant que l'égroté, tropinique ou
 $CO^2CH_2 = CH_2$ $0.645 \times 20 = 12.9$ et que le deuxième CO^2CH_2 $0.645 \times 20 = 12.9$.



acide mandrobenzoïque

de sorte que la $-CO^2 - CO - CO^2 -$ de la tropinone devient $-CH_2 - CO^2 - CO^2 -$
 dans l'acide tropinique.

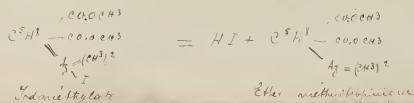
On pourrait objecter que dans l'acide tropinique, le xénon

Benzoylethère $C^6H^5 \cdot CH_2$ est susceptible, au lieu d'être benzoymé, de
 son même atome de carbone, d'exister sous la forme $C^6H^5 - CH \begin{smallmatrix} C^- \\ - \end{smallmatrix}$, mais
 cette hypothèse est peu vraisemblable, d'après les observations sur l'acide
 l'acide benzoéthérique.

L'acide propionique est donc, en somme, un acide carbonique et
 acétique substitué. Il reste à établir la forme générale de la chaîne
 carbonée de cet acide et le mode de liaison avec l'atome méthylé = H. CO₂.

Isomérisation de l'acide propionique. L'acide propionique libre ne
 peut que très difficilement être isolé absolument: l'addition est son
 contraire beaucoup plus aisé et on fait de son éther diméthylé. On obtient
 ainsi l'isomérisat $\begin{smallmatrix} CO_2CH_3 \\ | \\ C^6H^5 - C - C^6H_5 \end{smallmatrix} = C^6H^5 - C \begin{smallmatrix} CO_2CH_3 \\ CO_2CH_3 \end{smallmatrix}$ ou continuant avec un atome
 d'iodure et méthyle à cet éther.

Pendant que les isométhylates d'opamine et d'auylprocarbons se forment
 et par les solutions alcalines conduisent immédiatement à un même
 azote l'isométhylate et l'éther diméthylé de l'acide propionique subit
 spontanément cette transformation. En effet, les solutions aqueuses d'alcali
 au de leurs carbonates font perdre à cet isométhylate une matière d'
 acide iodhydrique en même temps que prend naissance l'éther diméthylé
 un nouvel acide iodhydrique est ajouté: l'acide méthylpropionique. $C^6H^5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 Cet acide se combine avec le versé ou permanganate ou s'oxyde propionique
 comme on a vu, et est diméthylé et l'azote est isolé en présence de la base
 iodhydrique. La formation peut donc être représentée par l'équation:



L'acide méthyloxyquinique ainsi obtenu correspond à la méthoxyquinique
de Hofmann : ces deux corps peuvent naître tous deux
soit de l'acide méthyloxyquinique lui-même, soit de l'acide
de la pipéridine, dans deux cas qui s'abouissent à des rapprochements
de la même nature.

Comme la diéthylpyridine, l'acide anhydride diéthylpyridique
peut par addition avec une nouvelle molécule d'acide diéthylpyridique
former un imide d'immunité quaternaire. $(C_2H_5)_2N \cdot \frac{1}{2} = C_2H_5 \cdot (C_2H_5O_2N)_2$. Ce corps se
dissout aussi dans l'eau et agit sur les alcalis. L'ether diéthylpyridique est obtenu
séparément pour être administratif d'acide diéthylpyridique car le triéthylpyridine
se décompose plus que les autres en un corps de pyridine $C_2H_5O_2N$ ou acide
pyridique ou un acide diéthylpyridique ou acide

Звезде $C^{16}(H^{\infty})^2$ отсчитавая сирингити C^{16} и на сирингиди со
латим зиди сирингити дивизии.

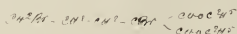
L'acide pipéridique decarboxique, préparé par addition
d'acétate de baryte possédant deux doubles liaisons, il perd même plus
facilement l'hydrogène pour donner un composé saturé. L'un l'hydrogène
en solution bouillonnant au moyen de l'amalgam de cadmium et de mercure.
Après la liquéfaction au moyen d'un courant d'oxygène carbonique,
on obtient un acide $C^8H^{10}O^4$, par fixation de 24. et dihydrogène de même
bande que cet acide hydroquinique. Et au lieu de maintenir la liqueur
au point de l'hydrogène et l'hydrogène, la liqueur devient saturée, il y a
production de deux acides saturés : l'un dihydrogène et l'autre trihydrogène
 $C^8H^{12}O^4$, et l'autre tétrahydrogène et saturé $C^8H^{14}O^4$ fondant à 101-102°C
que les propriétés ne peuvent identifier sans aucun doute avec l'acide
pimélique normal $C^8H^{10}O^4$ - 102-103. Le même chaîne carbonée ne
saurait pas exister avec l'acide pipéridique decarboxique et la
liqueur, lors de ces deux composés de l'hydrogène et l'hydrogène, l'hydrogène
d'un autre côté la formule suivante qui celle d'un acide hexadécane div.
Série $C^{16}H^{34}O^4$ - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24. Et des deux doubles liaisons
l'une saturée en $\alpha\beta$ ou la serait saturée dans l'hydrogène, en
liqueur saturée et l'autre en $\gamma\delta$ ou la serait saturée en même temps
que la première dans l'hydrogène en liqueur saturée.

La même chaîne carbonée normale et acide pimélique, et se
saturer avec l'acide hexanique, car la réaction de l'acide
méthylène et dans l'influence directe mode de liaison existant entre chaînes
de carbone. Et les deux chaînes - 24 et 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24
saturées dans l'acide hexanique, l'autre en l'acide saturé d'un acide

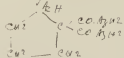
pyrrolidine (Mittlerer, Ann. d. Ch. 50, 731). Par distillation sèche
 de l'acide pyruvique, ainsi qu'on a vu la trojine on se peut attendre à
 obtenir des vapeurs qui colorent en rouge le bari de plus, un peu de l'acide
 chlorhydrique reçoit une réaction caractéristique d'une base, par le pyruvate
 et la pyrrolidine et qu'on offre par l'acide chlorhydrique, les traités
 de même. D'autre part, le moyen pyruvique se décompose en grains
 après refroidissement sous de 5 à 6 heures de temps, l'effluve est
 peut être par la formation d'acide succinique par oxydation oxygène
 de l'acide pyruvique, peut être effluve à l'analyse, il n'est pas
 dans la formule de cette-ci le groupement:



Il peut être par les analogies. On y a pas, en effet, impossibilité
 qu'on donne alcaline, du coca aient des substitutions acides. Par l'analyse
 et l'analyse a été trouvé d'acide la coramine, un acide acide succinique (Hydrogène
 qui réagit d'après eux, l'analyse de l'hydrogène pyruvique et que
 l'analyse l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse
 l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique. La caractéristique de ces acides est la
 l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse
 l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse

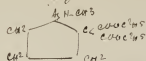


l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse
 l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse



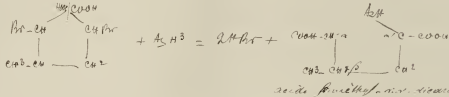
Par les analyses caractéristiques, l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse d'un acide d'hydrogène pyruvique, l'analyse

correspondant de l'Ac. méthylglutolique



qui, soumis à l'ébullition avec de l'eau de baryte, perdait le carboxyle carbonique en donnant l'acide hyppurique.

En acide-croton plus vaillé, de l'acide ^{hyppurique} (a aussi été préparé synthétiquement par Millard et par Lohmann (Ber. d. Ch. 32, 1290). L'acide α,β-dibromométhylglutolique, chauffé avec une solution méthylique d'ammoniaque, perdait facilement l'acide β-méthylglutolique ^{hyppurique}.



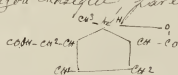
Les propriétés de cet acide héloïque s'apparentent à celles hyppuriques.

En particulier, les sels sont insolubles, comme celui de l'acide hyppurique, donne la réaction du pyrol.

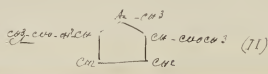
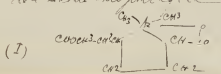
Par suite, la formule la plus vraisemblable pour l'acide héloïque



transformée en acide pipéridine-carbonique et la formation d'un éther diméthylque montre comme étant héloïque, est caractéristique du tétrae. Ce caractère particulier ne peut être interprété qu'en une seule façon, en supposant un liaing héloïque entre deux carboxyles. (Meyer-Chaspey) par exemple:

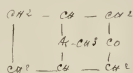


En fait, il y a deux formules possibles pour l'éther diméthylque de l'acide héloïque:

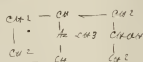


C'est la formule II qu'il convient d'adopter; dans l'hypothèse I, lors de la formation de l'acide méthylé, l'acyle devrait être CH_3CO et l'alcoyle CH_3 . On applique la méthode de Hofmann, le cyanure méthylé succinyle, le chlorure de propylène et l'acide tropanique, ce qui obtient dans la dernière décomposition, de la triméthylamine et pas comme le demanderait l'hypothèse I de la diméthylpropylamine (Mellin. Ann. Ch. 324)

La formule de l'acide tropanique étant établie, il est facile de déduire celle de l'alcoyle tropanique qui en diffère de deux que l'alcoyle CH_3CO remplace CO et CH_3 . L'alcoyle devra être représenté par:

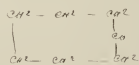


et l'alcoyle correspondant de cette acide, par:



C'est la formule commune à la tropane et à l'isotropane. L'azote de ces deux est lié au carbone de deux atomes d'hydrogène.

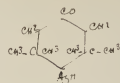
Le carbone, en commun dans toute cette série et dans la chaîne, ramifiée de l'acide tropanique, dans lequel on a vu l'atome tropanique. La chaîne carbonée de la tropane est, en effet, même que celle de l'acide.



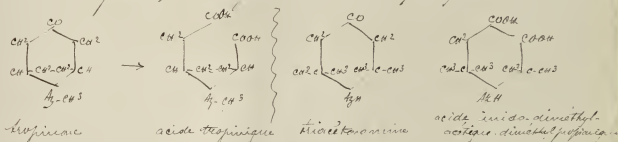
Il reste à faire une remarque. La formule de la tropane peut être écrite sous la forme



qui se rapproche de la formule qui représente ultimement la triacétanamine

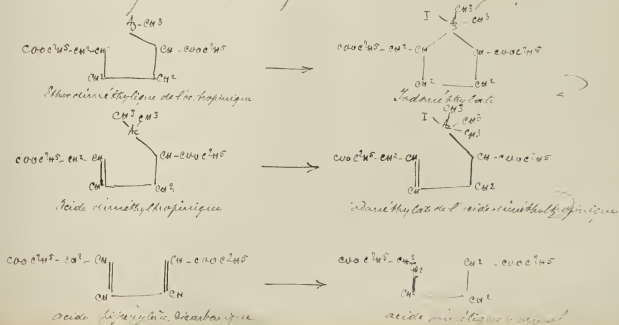


Ces deux amido-acides seraient ainsi des γ-péptides substitués en α et en β. Mais Dr. y a pas seulement analogie de structure entre ces deux bases. Par oxydation, elle peuvent donner ces deux acide bibasique avec ouverture de la chaîne carbonée et fat. en substitution absolue. La triacétanamine se transforme en acide amido-diméthylacétique diméthylpropionique (Hörig, Ann. 191, 12) de la même façon que la tyrosine en acide tyrosinique :



Le fait bien curieux d'exister, en acide, entre les bases des group. de la coen et celles qu'en peut dériver de la triacétanamine une grande ressemblance au point de vue des propriétés physiologiques (enzymes) Fischer, Ber. D. Ch. 6 (1894).

La même se formule de l'acétylpropanamine est acide tyrosinique.



2. Etude de l'Anhydrocegonine.

La structure du noyau fondamentel de l'cegonine peut avoir été déduite au moyen de la dérivé de déshydrocatalis, l'anhydrocegonine $C_{14}H_{13}NO_2$ obtenu par Mord. Mord. (Ch. 2, 300) au traitement de l'cegonine par le pentachlorure de phosphore.

Dans cette réaction, la partie stéroïdique de l'cegonine a disparu. La partie acide et la partie basique ont persisté. L'anhydrocegonine réagit avec l'acide sulfurique pour donner l'anhydride et les chlorures d'acide pour donner des esters mais elle ne se fixe pas. Br_2 , I_2 H_2SO_4 au 200° pour donner naissance à des produits variés. H_2 en, transformant d'un stérin - CO_2 CO_2 - en CO_2 CO_2 - etc et la fait du même ordre que la production de l'opidine à partir de la tropine. La tropidine $C_{14}H_{13}N$ a même été obtenue à partir de l'anhydrocegonine quand on chauffe cette dernière avec l'acide chlorhydrique à 200° . H_2 a alors séparé le CO_2 de sorte que la tropidine n'est que ^{stérin} l'cegonine déshydrogénée. L'anhydrocegonine est l'acide tropidine-carbonique et l'cegonine l'acide tropine-carbonique.

Les deux substances ont des groupes d'atomes de la même nature et de la même constitution étroite et même, se comportant de la même manière dans les réactions de celle admise après l'abaissement de la tropine. Mais la partie est suffisamment nouvelle pour établir une détermination, car on peut le groupe des atomes du CO_2 . Comme résultat de la dégradation méthodique de l'acide tropinique, on peut arriver à établir l'existence dans l'anhydrocegonine d'un noyau $C_7H_7NO_2$ et cela par deux voies.

1° L'acétolactone de l'anhydrocegonine

2° L'acétolactone de l'hydrocegonidine qui produit l'hydrocegonine

1° Iodométhylate de l' anhydroacégonine - Par sa facile, acide,
l' anhydroacégonine peut passer en éther éthyligé, et celui-ci si on le chauffe,
par la fusion, basique, pour former une substance d'aspect de cristallin pour l'anhydride
Méthyléthane $C_9H_{12}O_2$ (282), 2827.

Cet iodométhylate, traité par une liqueur alcaline bouillante de sodium,
peut, mais à une température à un produit de décomposition, un
agité, certainement d'après le produit dans la décomposition des iodométhylates, la
propylène, de l'acégonine ou des acides tétracycliques. Dans ces conditions, l'acégonine
la propylène de la fusion, éther de cet iodométhylate, départ de l'iodométhylamine
et formation d'un acide naissant $C_9H_{12}O_2$ (Eubank, Ber. D. Ch. 26, 324)
Cet acide qui se forme CO_2 en moins que la propylène obtenu dans la
décomposition de l'iodométhylate de propylène, peut être appelé acide
propylène - carbonique.

Cet acide fond à 33° . Il se dissout dans 2 parties d'eau pour donner une solution
très visqueuse $C_9H_{12}O_2$ (282), 2827. On peut le faire passer en éther éthyligé
par un éther éthyligé. A l'arrivée, on obtient une substance blanche
qui se réduit immédiatement à l'acide carbonique (Eubank, Ber. D. Ch. 26, 324)

L'acide éthyligé, avec une solution de potasse, est un acide tétracyclique.
L'obtention de cet acide de même formule fondant à 33° que l'acide éthyligé, et
Eubank, a déjà obtenu à partir de l'acégonine. Il est soluble de
l'alcool et se dissout pendant quelque temps, on arrive finalement à une
solution d'acide éthyligé dans l'acide fondant à 90° (Eubank, Ber. D. Ch. 26, 324)

Les poudres de mus de la Valinatie, sans ces acides se composent de
 laque identique. Elle fait sans hydrogène par l'amalgame de
 sodium ou par le sodium, et Sakudch a obtenu des acides tétrahydrogène.
 Le produit formé par fixation de 6 (H) est le même pour ces trois acides
 et a pour formule $C^8H^{16}O^2$. C'est l'acide. (Willstätter. Ber. D. Ch. 31, 134)
 Ce cet acide a précisément la même composition que l'acide subéran-
 carbonique, ou cycloheptane carbonique. Il y a de plus identité entre ces
 points de fusion, ceux de leurs anhydrides, ainsi qu'entre les propriétés de leurs
 dérivés et ceux de leurs acides correspondants. (Beckmann, Ber. D. Ch.
 31, 2004).

L'acide subéran-carbonique, a été obtenu en 1881 par Sprengel
 par la décomposition de l'acide tétrahydrogène. $C^8H^{16}O^2$. Ce. et combiné à la l'acide tétrahydrogène
 pour donner le nitrate d'acide subéran-carbonique $C^8H^{16}O^2 \cdot ON$. Celui-ci
 est transformé en acide α -chlorosubéran-carbonique $C^8H^{16}O^2 \cdot Cl$ puis
 en acide subéran-carbonique na l'acide $C^8H^{16}O^2$, qui hydrogène
 conduit à l'acide subéran-carbonique $C^8H^{16}O^2$. Depuis ce moment,
 Markownikoff (Ber. D. Ch. 24, 1891) et Willstätter (Ber. D. Ch. 24, 1891)
 ont fixé la nature de la subéran ou haut que dérivé du
 cycloheptane. L'acide subéran-carbonique, celui-ci est aussi un
 dérivé du cycloheptane et la nature de ses poudres, ainsi que
 la formule totale le fait regarder comme l'acide cycloheptane-carbo-
 nique. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la production d'acide
 fénolique normal quand on oxyde cet acide au moyen de l'acide azotique.

(Bucher et Jacobi, Ber. D. Ch. 20, 399). ~~So~~ ^{mais} le même résultat a été obtenu avec la tubérase et nous pouvons remarquer ici que l'acide pinélique et avec la même méthode de l'indenoéthylolig de l'acide tropinique.

et l'acide tropilidène-carbonique $C_8H_{10}O_2$ suivant les formules
à 2 doubles liaisons dans un noyau heptacarbonyl: acide cycloheptatriène-carbonique.

Ces faits ont permis le premier pas dans la voie synthétique. Dans ces dernières années, Buchner a reproduit synthétiquement les acides cycloheptatriène-carboniques cités plus haut. Buchner et Reibis (Ber. D. Ch. 23, 837) avaient obtenu par condensation de l'éther d'azobisisobutyrate avec le benzène un acide lipide identique de l'acide pinélique et qui avait pour formule: acide pseudophénylétique.

L'amide de cet acide chauffé avec une solution alcaline se transforme presque quantitativement en un acide $C_8H_8O_2$, trois fois naotérisé qui par fixation de H_2 , conduit comme les acides tropilidène-carbonique et l'acide cycloheptène-carbonique. Cet acide s'est donc un acide cycloheptatriène-carbonique, naotérisé, mais évidemment de même formule que l'un des acides dérivés de l'azobisprocymine. (Bucher et Reibis) acide α -isophénylétique, $C_8H_8O_2$.

Un nouvel isomère: acide β -isophénylétique a été isolé par (Bucher et Reibis) (Ber. D. Ch. 31, 2247) de l'éther pseudophénylétique chauffé pendant 4 heures à 150° dans le vide. $C_8H_8O_2$.

Enfin ce dernier acide, chauffé pendant 48 heures avec une

Solubilité absolue de potasse s'évanouit d'un coup. Et l'acide dans lequel se transforme est liquide. (acide γ -isophénylsacétique)

Ces trois acides par fixation de ces bases d'air avec l'acide suberaucarbonique $C_7H_6O_2$. Par là, les trois acides isophénylsacétiques de Buchner subissent la même réaction avec les acides troglidém-carboniques. Par là on a fait formuler des identifications.

L'acide α -isophénylsacétique, est combiné & chaud, & l'acide benzoïque, comme le dihydrate identique à celui qui a été obtenu. Et les combinaisons s'ont 240° & l'acide troglidém-carbonique fondant à 33°. L'acide a une saveur avec le même, sans tétrabromure. L'un est identique au tétrabromure de l'acide troglidém-carbonique liquide ^{liquide} fondant à 55°, d'Liebig et Willstätter.

L'acide β -isophénylsacétique ($C_7H_6O_2$) est la même (à 98°) est même fondant jusqu'à l'acide et l'acide troglidém-carboniques obtenus par Liebig et Friedländer s'ont de la cétone.

De plus, les acides α -et β -isophénylsacétiques s'évanouissent pour donner l'acide γ -isophénylsacétique liquide, quand on le chauffe pendant 88 heures, avec la potasse absolue. Or, l'acide troglidém-carbonique fondant à 55°, sans analogue dans la série des isophénylsacétiques, comme dans le même temps quand on le chauffe avec une substance. Par là, de la même façon (Liebig et Willstätter), d'abord un acide fondant à 55° identique à l'acide β -isophénylsacétique, puis un acide liquide identique à l'acide γ -isophénylsacétique.

Les acides cycloheptadiène-carboniques comme acides ou

isopropylacétique dans l'acide paraffinique.

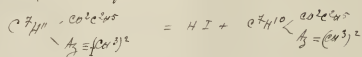
... (Buchner & Jacob, Ber. D. Ch. 31, 2006)

En résumé, la dégradation de l'acétone par l'acide paraffinique
de l'isobutyrate, conduit en fait à conclure à la présence d'une chaîne
hydrocarbonée formant noyau dans les alcalins, du groupe de la
craie. La confirmation devrait en fait plus frappante par le passage
direct de l'acétone à la tuberculeuse à partir de l'hydrocognac.

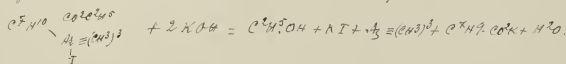
2. L'acétone, l'acide de l'hydrocognac. L'acétone

C_4H_8O est l'éther finement purifié 24 grains de l'hydrogène par
le sodium en présence d'acétate amylique bouillonnant, & obtient l'hydrogène
vidant C_4H_8O , composé l'alcool rouge du permanganate.

Ce corps, transformé en éther éthylé par l'acide isobutyrique
 $C_4H_8O \cdot C_2H_5O$ est l'isobutyrate d'hydrogène, l'acide isobutyrique, une
décomposition semblable à celle de la pipéridine. Dans une première phase
l'acide est en fait d'acide isobutyrique, formation de l'acide éthylé
de la méthylhydrocognac



Cet éther peut aussi former un isobutyrate au lieu de l'acide
l'acétone qui se décompose par addition d'une molécule d'acide de
acétyle: les alcalis se composent et donnent: l'acide de l'isobutyranine
et formation d'un acide non saturé monobasique C_4H_6O .



L'acide qui peut naître de ce composé 24 grains de l'acide isobutyrique
non-carboné, la formule est la même de formation d'acide.

faire réagir à l'hydrothérapie C^7H^{12} , carbure résultant de la
recomposition de l'iodure d'éthyle de l'hydrothérapie, cette dernière
étant obtenue à partir de la propène, comme l'hydroacétylène,
à partir de l'acétylène : c'est donc un acide hydrothérapique
carbone. Et c'est, comme tel, par addition, conduit à un produit
naturel : la forme se présente dans deux autres séries.

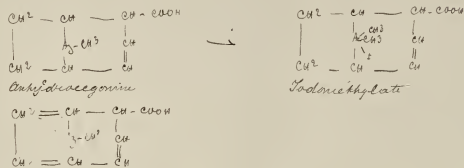
On peut d'ailleurs l'hydrogène au moyen du sodium, et l'alcool
amplifier baillants ; le produit tétrahydrogène qui se forme
 $C^7H^{12} \cdot COOH$ est le même acide naturel, qui peut varier dans
l'hydrogène complète des acides hydrothérapiques. L'acide
naturel par conséquent existe dans la première comme dans les
deux autres : celui du cycloheptane.

L'acide naturel ainsi obtenu, traité par le brome, fournit un dérivé
à substituer $C^7H^{12}Br \cdot COOH$. Cet acide à brome se décompose par l'eau
de baryte en un acide naturel $C^7H^{12} \cdot COOH$ et en un acide alcool
 $C^7H^{12} \cdot CO^2H$

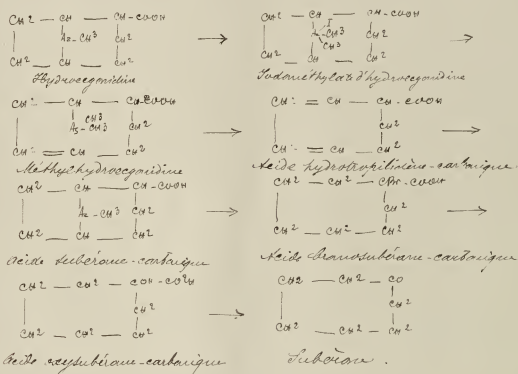
L'acide naturel n'est autre que l'acide lactique carbonique
du cycloheptane carbonique identique à celui qui donne l'acide
oxydéracémique carbonique par déshydratation.

Enfin à l'acide, ^{alcoole} c'est l'acide oxydéracémique carbonique lui-même
et le cycloheptane flammable en l'acide en l'acide naturel à
une action cyclique latente $C^7H^{12}O$: c'est le cycloheptane ou son
dérivé. Enfin elle-même, elle fournit l'acide pinellique normal.

La suite des transformations subies dans la dégradation de l'acetylacégonine et de l'hydrocégonidine peuvent être résumées par les schémas suivants.



Acide tropilidène carbonique (P. cycloheptadiène carbonique de Buchner).



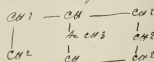
Par trois voies différentes: par l'acide cycloheptadiène carbonique de l'acégonine (tropionisme et acide tropionique), et par la dégradation de l'acetylacégonine ainsi que de l'hydrocégonidine, on arrive à conclure que le noyau fondamental de l'acégonine est un noyau cycloheptadiène. S'il restait un doute à cet égard, l'indépendance réciproque des deux méthodes suivies, ainsi que les résultats synthétiques déjà acquis seraient devenus décisifs.

Mais le noyau fondamental des alcaloïdes du groupe de la

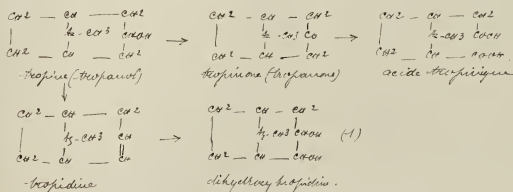
cocaine le tétraure auto-oxydant du groupe de la tropine. Cette réaction mène à la tropine et à un acide tropinique différent de celui formé par l'écgonine, uniquement par ses propriétés optiques. Les deux acides actifs et inactifs se décomposent de la même façon par isomérisation successive et fournissent finalement le même acide pipéridique - tétra-amine. L'écgonine permet ensuite de passer à la tropoline, produit de l'hydrolyse de la tropine.

On peut regarder l'hydrotropidine comme étant le corps initial de l'une et l'autre série d'alkaloïdes : par des substitutions simples pratiquées dans sa formule, on représente facilement les différents composés étudiés.

Il faut ne pas qu'une seule nomenclature, l'alkaloïde nommé tropine et ce corps fondamental. La formule est :



Cette formule est celle du caracéololabine et ce produit d'hydrogénation de la tropidine, et celui d'unig d'un noyau H_2 -méthylpipéridique avec un noyau H_2 -méthylpyrrolidique ayant en commun 2 C et 1 H_2 -OH, en même temps qu'elle représente dans sa totalité le noyau du cycloheptane. Ces trois conditions dans cette qu'il y a des multiples transpositions. Dans cette hypothèse, la formule sera

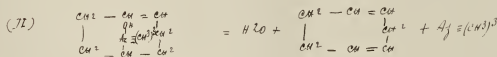
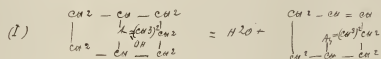


(1) La formation d'acide tropinique à partir de la dihydrotropidine de Fischer et Limburg dérivée en outre de 2-2024 de l'acide tropinique provenant de 2 C isolés de la dihydrotropidine et par conséquent de la tropidine et de la tropine (Villstätter, Ber. D. Ch. 28, 2279)

La Propidine, soumise aux transformations successives, conduit à
un carbone C^{2H^9} , la propidine, issu du solide pur, d'après la manière de
formation, semble être

$$\begin{array}{c} CH - CH = CH \\ || \quad \quad \quad | \\ CH - CH = CH \end{array} \text{ ou cycloheptadiène.}$$

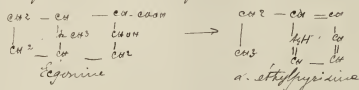
Le carbone $C^{2H^{10}}$, plus riche de 2(H), ou hydropropidine, résulte de l'addition
d'hydrogène de l'hydropropidine, suivant :



ce qui se fait une cycloheptadiène.

Ces différentes considérations ont reçu récemment une confirmation
par la synthèse de la Propidine faite par Willstätter (Ber. D. Ch. 24, 129)

Les dérivés immédiats de Begonine et ceux de la Propine carbonée
ont certaines notes, et des composés hydropropyloxydés ont eux-mêmes
une indication pour l'identité de constitution. Proke (Ber. D. Ch.
22, 1124) a préparé l'ac. éthylpropidine en distillant l'égonine
sous du zinc en poudre; cette base avait déjà été obtenue par
Kerling à partir de la naphthopropidine.



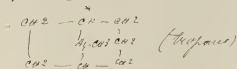
Sous action duquel seide oxygène transformait la trihydro-
propine en une trihydropropidine.

3. Constitution de l'égonine.

L'égonine, d'après la manière de formation de Willstätter, paraît
être un acide. à deux dérivés du propane. Mais quelles sont ces

Relatant entre la formule de l'acégonine et ses propriétés optiques.

Sur l'existence des isomères admissibles pour l'acégonine, la
 l'acégonine de la l'acégonine, a été qu'il n'y a pas seulement 2 isomères de
 carbone asymétriques (2^3)



La formule générale de cet emp. l'acégonine, en fait, est, mais
 pour chacun de ces atomes C, les quatre restes substitués sont différents.

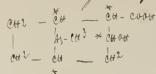
Il n'y a pas d'isomères de ces corps, en formidant les isomères de l'acégonine
 et le l'acégonine, deux formes de l'acégonine rotatoire inactif qui n'ont pas
 d'isomères de l'acégonine. L'acégonine, est le l'acégonine de l'acégonine
 de la l'acégonine de l'acégonine, en fait, est, mais pour chacun de ces atomes C, les quatre restes substitués sont différents.
 (Bull. Soc. Ch. 33, 415). La l'acégonine est la l'acégonine de l'acégonine.
 l'acégonine intransmissible.

Le moyen fondamental est au point de vue des isomères inactifs
 par nature, il semble naturel de chercher dans l'acégonine et
 dans l'acégonine, la l'acégonine de l'acégonine, en fait, est, mais pour chacun de ces atomes C, les quatre restes substitués sont différents.
 dans l'acégonine et l'acégonine, en fait, est, mais pour chacun de ces atomes C, les quatre restes substitués sont différents.
 de la l'acégonine et de la l'acégonine. Les deux isomères inactifs
 de l'acégonine, l'acégonine intransmissible, l'acégonine de l'acégonine.



Les formules dans lesquelles le groupement OH^2 - possède un plan
 de symétrie expliquent bien l'inactivité optique des deux isomères de la
 l'acégonine, et l'acégonine, en fait, est, mais pour chacun de ces atomes C, les quatre restes substitués sont différents.
 OH² n'est pas de l'acégonine. L'acégonine de l'acégonine, en fait, est, mais pour chacun de ces atomes C, les quatre restes substitués sont différents.

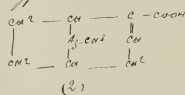
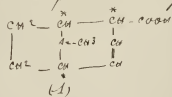
rotation est insignifiante. La formule de Meconine se trouve alors
 4 atomes de carbone asymétriques.



Elle doit donc pouvoir exister sous plusieurs états optiquement isomériques, qu'on peut grouper en deux séries: les formes dérivant de l'isomérisie de la tropine racémique et celles dérivant de la pseudo-tropine.

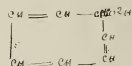
La d. eegonine obtenue par Tubb et Bernard (M. A. Ch. 13, 1910) par l'oside des acides de la d. eegonine, semble, par ses propriétés, correspondre à la pseudo-tropine, malgré la transformation qu'elle subit sous l'action de ces mêmes agents qui p. le passage de la tropine à la pseudo-tropine. Le d. et la d. eegonine ne semblent pas souffrir, comme l'homophol; leurs propriétés rotatoires sont probablement affectées en raison absolue de ces points de fixation éloignés l'un de l'autre.

L'acide hydroeegonine est l'oxygène comme l'eegonine. La formation peut être interprétée de deux façons différentes:



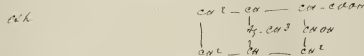
Quel est de ces deux schémas le plus conforme aux faits observés? La formule (1) représente 3 carbones asymétriques: elle se plie le mieux à l'activité optique de l'hydro-eegonine, activité optique qui disparaît dans le passage d'hydroeegonine inactive, au même temps qu'il y a disparition de l'oside et formation de l'oside du -COOH que nous avons considéré comme étant la cause de l'activité de l'eegonine. Or, une réaction de ce genre peut devenir asymétrique, si l'oside directement attaché à une double

l'acide. par suite, j'ai considéré sous l'ambigüité régnante, la
double liaison comme étant en rapport au 204 et 212 de la série
(2). Cette manière de voir est d'ailleurs d'accord avec la formule de l'acide
attribuée d'acide tropélique carbonique, à la suite de la classe
expérimentale l'acide considéré est dans celui qui pourrait s'appeler
méthylène de l'acide tropélique, de la formule et

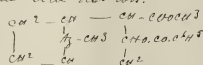


et la double liaison s'y trouve bien en rapport au 204.

La même formule se trouve aussi dans la série régnante.



et ce l'acide cocainique sera des lors:



La structure du groupe fonctionnel de la cocainine se trouve ainsi
étendue indépendamment de celle des alcaloïdes du groupe de l'atropine.
L'acide cocainique, en arrivant à ses réactions analogues de la série
ce groupe par groupe des alcaloïdes cocainiques a été réalisé par l'acide
(Berth. 2^e, 1338) qui après régénérer la tropine par l'acide succinique
l'acide l'acide tropélique et la base l'acide tropélique, provenant de la série de
l'acide l'acide tropélique, l'acide l'acide tropélique, l'acide l'acide tropélique
Berth. Une obtenue la tropine par l'acide de la tropine, produite
l'acide l'acide tropélique. La synthèse des bases de la cocainine parait de voir
être réalisée à partir des alcaloïdes du groupe de l'atropine. Dans cette voie
Wittkötter a déjà réalisé la synthèse totale de la tropine et de la cocainine à partir
de l'atropine.

